

## 附件 11

# 《环境空气 降水中阳离子（Na<sup>+</sup>、NH<sub>4</sub><sup>+</sup>、 K<sup>+</sup>、Mg<sup>2+</sup>、Ca<sup>2+</sup>）的测定 离子色谱法 （征求意见稿）》 编制说明

《环境空气 降水中阳离子（Na<sup>+</sup>、NH<sub>4</sub><sup>+</sup>、K<sup>+</sup>、Mg<sup>2+</sup>、Ca<sup>2+</sup>）的测定  
离子色谱法》标准编制组

二〇一七年九月



# 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.....	3
2.1 降水中阳离子的环境危害.....	3
2.2 相关环保标准和环保工作的需要.....	3
3 国内外相关研究.....	4
3.1 降水样品的特性.....	4
3.2 样品采集和保存.....	5
3.3 国内外相关分析方法.....	6
3.4 与本标准的关系.....	10
4 标准制修订的基本原则和技术路线.....	10
4.1 标准制订的基本原则.....	10
4.2 标准的适用范围和主要技术内容.....	11
4.3 标准制订的技术路线.....	11
5 方法研究报告.....	12
5.1 方法研究的目标.....	12
5.2 方法原理.....	12
5.3 试剂和材料.....	12
5.4 仪器和设备.....	13
5.5 样品.....	13
5.6 分析步骤.....	18
5.7 结果计算与表示.....	20
5.8 方法检出限和测定下限.....	20
5.9 精密度试验.....	21
5.10 准确度试验.....	22
5.11 质量保证和质量控制.....	27
6 方法验证.....	27

6.1 方法验证方案.....	27
6.2 方法验证过程.....	29
6.3 验证数据取舍.....	29
6.4 方法验证结论.....	29
7 与开题报告差异说明.....	30
8 标准实施建议.....	30
9 参考文献.....	30
附 1：方法验证报告.....	32

# 《环境空气 降水中阳离子（Na<sup>+</sup>、NH<sub>4</sub><sup>+</sup>、K<sup>+</sup>、Mg<sup>2+</sup>、Ca<sup>2+</sup>）的测定 离子色谱法》编制说明

## 1 项目背景

### 1.1 任务来源

根据 2008 年国家环境保护总局制订的年度环境保护标准制修订项目计划，新疆生产建设兵团环境监测中心站（以下简称兵团站）承担了《环境空气 降水中阳离子的测定 离子色谱法》的标准制订工作，项目统一编号为 866。

兵团站于 2010 年完成了标准的开题论证，经环境保护部科技标准司批准，该标准的制订工作于 2015 年移交中国环境监测总站（以下简称总站），由总站承担并完成方法研究、组织验证等相关工作。

### 1.2 工作过程

#### 1.2.1 兵团站的工作过程

2008 年接到标准制订任务后，兵团站组织成立了标准方法编制组（以下简称编制组）。编制组检索、查询和收集了国内外相关标准和文献资料，对现有分析方法和监测工作需求进行调研，提出工作方案和技术路线。

2010 年 10 月 17 日，环境保护部科技标准司在乌鲁木齐组织召开了该标准的开题论证会。与会专家对兵团站提交的开题报告和方法草案进行了质询和讨论。按照专家论证意见，标准名称由原来的《环境空气 降水中阳离子的测定 离子色谱法》改为《大气降水 阳离子的测定 离子色谱法》，项目编号保持不变。

2015 年经环境保护部科技标准司批准，该标准的制订工作移交总站，由总站承担并完成方法研究、组织验证等相关工作。

#### 1.2.2 总站的工作过程

##### 1.2.2.1 成立标准编制小组

2015 年 5 月接到标准制订任务后，总站立即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监测分析工作的高级工程师及工程师组成。

##### 1.2.2.2 查询国内外相关标准和文献资料

编制组检索、查询和收集了国内外相关标准和文献资料，对现有分析方法和监测工作需求进行调研，确定了拟采用的工作方案和技术路线，初步制订了的实验方案。

### 1.2.2.3 开题论证、确定标准制定的技术路线

2015年11月17日~18日，环境保护部科技标准司在北京组织召开了该标准的研讨会。与会专家就编制组重新编写并提交的开题论证报告和标准文本草案进行了质询和讨论，认为标准主编单位对国内外相关标准及文献进行了充分调研，内容较为详实完整，格式较规范，技术路线合理可行，同时提出了修改意见。具体的论证意见如下：1) 标准名称修改为《环境空气 降水中阳离子的测定 离子色谱法》；2) 细化国外标准的技术性能指标；3) 细化样品保存和前处理的实验内容。4) 按照《环境监测 分析方法标准制修订技术导则》(HJ 168-2010)的要求开展验证，注意覆盖国内外的主流仪器，采集不同地域且不少于2种实际样品。

2016年9月28日，编制组在北京再次组织召开了该标准的研讨会。专家委员会听取了标准征求意见稿(初稿)和编制说明内容介绍，形成具体修改意见和建议如下：1) 标准名称建议修改为《环境空气 降水中阳离子( $\text{Na}^+$ 、 $\text{NH}_4^+$ 、 $\text{K}^+$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ )的测定 离子色谱法》；2) 补充完善调研内容，包括降水样品的采集、降水样品的特性等相关的技术内容；3) 细化样品保存研究内容和结果的描述；4) 增加对国产仪器的适用性和技术性能指标的验证；5) 根据样品采集与测试特点，提出有针对性的质量控制质量保证要求。

### 1.2.2.4 开展实验研究工作、组织方法验证

2015年9月至2016年11月，根据《环境监测 分析方法标准制修订技术导则》(HJ 168-2010)<sup>[1]</sup>中的相关规定，结合多次研讨会的专家论证意见，编制组开展了标准方法的相关研究工作。明确了测试条件，给出了检出限、测定下限、实验室内的精密度、准确度等方法特性指标，同时组织多家有资质的实验室开展方法验证工作。

### 1.2.2.5 编写标准征求意见稿和编制说明

2017年1月，编制组完成《环境空气 降水中阳离子( $\text{Na}^+$ 、 $\text{NH}_4^+$ 、 $\text{K}^+$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ )的测定 离子色谱法》征求意见稿、编制说明及方法验证报告的编写工作。

### 1.2.2.6 征求意见稿技术审查

2017年2月10日，环境保护部环境监测司在北京组织召开该标准征求意见稿的技术审查会，与会专家一致通过本标准征求意见稿的技术审查，建议按修改意见完善文本后公开征求意见。修改意见具体如下：1) 标题和文本的表述保持一致并进一步梳理规范性引用文件；2) 考虑增加离子色谱仪器结构示意图，规范图1、图2的表述；3) 编制说明中补充本方法与原子吸收法测定钾、钠、钙、镁的比较。

按照专家意见，编制组对标准文本和编制说明进一步修改完善，形成征求意见稿和编制

说明（含方法验证报告）。

## 2 标准制修订的必要性分析

### 2.1 降水中阳离子的环境危害

#### 2.1.1 阳离子的理化性质

钠、钾属于碱金属元素，密度小、熔点和沸点都较低，反应活性高，易失去价电子形成带一个正电荷的阳离子，在自然界不以单质形式存在。

铵是由氨分子衍生出的阳离子，即氨分子与一个氢离子配位结合就形成铵离子。由于化学性质类似于金属离子，故命名为“铵”。铵离子的性质和钾离子相近，在溶液中呈正一价。铵盐呈白色晶体，加碱研磨能生成有刺激性气味的氨气，铵盐受热会分解。

钙、镁属于碱土金属元素，最外电子层上有两个价电子，易失去而呈现正二价，是化学活泼性较强的金属。能与大多数的非金属反应，所生成的盐多半很稳定，遇热不易分解。和碱金属的盐不同，碱土金属的盐类溶解度都比较小。

#### 2.1.2 降水中阳离子的环境危害

降水在清除大气可溶性物质方面起着重要作用，降水的化学组成与大气污染物密切相关。大气中碱性颗粒物（如  $\text{Na}^+$ ， $\text{K}^+$ ， $\text{Ca}^{2+}$ ， $\text{Mg}^{2+}$  的化合物等）和气态氨对酸性污染物（ $\text{SO}_x$  和  $\text{NO}_x$  等）可以起到中和作用，从而降低雨水的酸度。大气中如果缺少这类碱性物质则会导致酸雨。通常认为  $\text{pH}$  5.6 是降水与大气中二氧化碳相对平衡的天然酸度，因此  $\text{pH} < 5.6$  的雨水被认为是酸雨。雨水酸性的增加多来自人为污染<sup>[2]</sup>。

酸雨危害是多方面的，包括对人体健康、生态系统和建筑设施都有直接和潜在的危害。酸雨可使儿童免疫功能下降，慢性咽炎、支气管哮喘发病率增加，同时可使老人眼部、呼吸道患病率增加。酸雨还可导致土壤酸化，对森林植物产生很大危害。此外，酸雨能使非金属建筑材料表面硬化水泥溶解，出现空洞和裂缝，导致强度降低从而损坏建筑物。

酸雨的出现主要是大气中所含离子的相互作用导致。分析降水中的水溶性阳离子组分，建立降水中主要阳离子（ $\text{Na}^+$ ， $\text{K}^+$ ， $\text{Ca}^{2+}$ ， $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{NH}_4^+$ ）测定的标准方法，对及时了解大气降水化学组分特征和变化趋势，对了解大气质量状况、掌握区域环境污染特征以及防控酸雨具有重要意义。

### 2.2 相关环保标准和环保工作的需要

为了解全国酸雨污染现状和分布情况，早在上世纪七十年代末，我国就建立了酸雨监测网，对降水  $\text{pH}$ 、电导率、降水量及 9 种离子（硫酸盐、硝酸盐、氟、氯、铵、钙、镁、钠、

钾)开展监测。1998年我国正式加入了地区性环境合作项目——东亚酸沉降监测网,该专项任务中同样要求对降水 pH、电导率及 8 种离子(硫酸盐、硝酸盐、氯、铵、钙、镁、钠、钾)开展监测。由此可见,水溶性离子是降水化学成分分析的重要组成部分。

离子色谱法无论在灵敏度、准确度以及分析速度等方面都显示出明显的优势,已成功应用于降水中水溶性离子的分析测试<sup>[3-5]</sup>。我国目前还尚未发布离子色谱法测定降水中钠、铵、钾、镁、钙五种阳离子的标准方法。为及时了解大气质量状况、掌握区域环境污染特征,亟需建立简便快捷、可同时分析多种阳离子的方法,为降水中阳离子的测定提供统一的技术规范。

### 3 国内外相关研究

#### 3.1 降水样品的特性

我国幅员辽阔,由南向北、自东向西的自然地理条件差异较大,横跨多个气候区与土壤区。此外,东南西北不同地区的资源(能源)消耗(消费)结构和人群生活习性也不尽相同,使得各地区的降水也表现不同的化学特性。

不同时间阶段,各地降水酸度变化情况以及化学组成的差异比较,对了解我国的降水特点十分必要。

黄美元等<sup>[6]</sup>对八十年代我国各地的降水化学资料进行分析研究。结果表明:我国各地雨水 pH 差别较大,北方平均 pH 值在 6.1~7.1 之间,南方平均 pH 值在 4.2~5.4 之间。离子组成方面,有三种离子浓度特别高,即  $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{NH}_4^+$ 和  $\text{Ca}^{2+}$ 。其中,南、北方均以  $\text{SO}_4^{2-}$ 为主,但在西北和川黔更突出,比例高达 81%;北方以  $\text{Ca}^{2+}$ 所占的比例最大,且以西北为冠,南方以  $\text{NH}_4^+$ 和  $\text{Ca}^{2+}$ 所占比例并列最大,华东地区以  $\text{NH}_4^+$ 所占的比例最高。

谢娜等<sup>[7]</sup>研究了九十年代我国东北、华北、西北、华中、华南、西南、华东七大区的降水监测数据,结果表明:不同地区降水酸度差距较大,总体表现出北方偏碱性,南方偏酸性的状况。离子组成方面,北方降水中离子浓度均较高,其中以  $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{NH}_4^+$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ 最为显著,南方相对较低。阴离子: $\text{SO}_4^{2-}$ 浓度最高,并且东北和西北两个地区的平均值明显大于华北、华中、华东、华南及西南地区。东北、西北和华北是  $\text{NO}_3^-$ 含量较高的地区,西南、华南和华东地区居中,华中地区最小。阳离子:西北、东北地区  $\text{Ca}^{2+}$ 和  $\text{NH}_4^+$ 的离子浓度远远高于其他 5 个地区,而西南地区  $\text{Ca}^{2+}$ 浓度最低、华南地区  $\text{NH}_4^+$ 浓度最低。

《2015 年全国酸雨状况报告》<sup>[8]</sup>给出了 2001 年~2015 年我国降水酸度及化学组成变化情况。2001 年~2015 年,我国开展降水监测城市的降水 pH 年均值介于 4.93~5.48 之间, pH 年

均值最大值介于 7.58~8.16 之间，最小值介于 3.67~4.22 之间。阴离子组成方面： $\text{SO}_4^{2-}$ 的当量浓度占总离子当量的 30%左右，且 2003 年以来呈总体下降趋势； $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{Cl}^-$ 的当量浓度占总离子当量的 5%~10%，总体呈缓慢上升趋势；F 的当量浓度占总离子当量的 5%以下，比例保持稳定。阳离子组成方面： $\text{Ca}^{2+}$ 的当量浓度占总离子当量的 30%左右，且 2003 年以来呈总体下降趋势； $\text{NH}_4^+$ 的当量浓度占总离子当量的 10%~15%，比例保持稳定； $\text{Mg}^{2+}$ 和  $\text{Na}^+$ 的当量浓度占总离子当量的 5%~10%， $\text{K}^+$ 的当量浓度占总离子当量的 5%以下，比例保持稳定。2011 年~2015 年，我国酸雨分布区域主要集中在长江以南-云贵高原以东地区，分布格局总体保持稳定并呈逐渐减少趋势。

### 3.2 样品采集和保存

国内标准中，涉及降水样品的采集和保存规定有《大气降水采样和分析方法总则》<sup>[9]</sup>（GB/T 13580.1-1992）、《大气降水样品的采集与保存》<sup>[10]</sup>（GB/T 13580.2-1992）和《酸沉降监测技术规范》<sup>[11]</sup>（HJ/T 165）。

《大气降水采样和分析方法总则》<sup>[9]</sup>（GB/T 13580.1-1992）中相关内容比较简单，仅对样品过滤提出了明确要求，即待测降水样品经孔径为 0.45  $\mu\text{m}$  的有机滤膜过滤（测电导和 pH 值的样品不过滤），其他方面未给出具体规定。

《大气降水样品的采集与保存》<sup>[10]</sup>（GB/T 13580.2-1992）中对降水样品的采集和保存给出了具体规定。

样品采集：可使用降水自动采样器或聚乙烯塑料桶采集大气降水样品；采样器在每次使用后，需先用去离子水清洗晾干，加盖后备用；每次降雨（雪）开始后再打开采样器盖子，以防干沉降的影响；取每次降水的全过程样（开始至结束）；若一天中有几次降水过程，可合并为一个样品测定；若遇连续几天降雨，可收集上午八点至次日上午八点的降水，即 24 h 降水样品作为一个样品进行测定。

样品保存：用于阳离子测定的降水样品在采集后，尽快经 0.45  $\mu\text{m}$  有机微孔滤膜过滤后保存。其中，为避免本底干扰，滤膜在使用前需放入去离子水中浸泡 24 h，并用去离子水洗涤数次后再用作过滤。各目标离子的具体保存条件及保存时间见表 1。

表 1 国内标准关于降水样品采集和保存的要求<sup>[10]</sup>

离子名称	贮存容器	贮存方式	保存时间
$\text{Na}^+$	聚乙烯瓶	冰箱（3~5℃）	1 个月
$\text{NH}_4^+$	聚乙烯瓶	冰箱（3~5℃）	24 h
$\text{K}^+$	聚乙烯瓶	冰箱（3~5℃）	1 个月
$\text{Mg}^{2+}$	聚乙烯瓶	冰箱（3~5℃）	1 个月

Ca <sup>2+</sup>	聚乙烯瓶	冰箱 (3~5℃)	1 个月
------------------	------	-----------	------

《酸沉降监测技术规范》<sup>[11]</sup> (HJ/T 165) 中, 有关降水样品采集的比较详细, 样品保存的规定相对简单。

样品采集: 湿沉降采样宜选用自动采样器。湿沉降自动采样器的基本组成是接雨 (雪) 器、防尘盖、雨传感器, 样品容器等。防尘盖用于盖住接雨器, 下雨 (雪) 时自动打开。如连续多日没下雨 (雪), 则应 3 d~5 d 清洗一次接雨器。对于没有自动采样器的监测点, 可进行手动采样。手动采样器一般由接雨 (雪) 的聚乙烯塑料漏斗、放漏斗的架子、样品容器 (聚乙烯瓶) 组成。清洗后的接雨 (雪) 器放在室内密闭保存, 下雨 (雪) 前再放置于采样点; 如接雨 (雪) 器在采样点放置 2h 后仍未下雨 (雪), 则需将接雨 (雪) 器取回重新清洗后方可再用于样品采集。如果样品量太少 (少于 50 g), 则不能用于分析离子组分。

样品保存: 使用无色聚乙烯塑料瓶保存湿沉降样品。样品在运输期间于 3℃~5℃ 冷藏或用防腐剂保存样品。

### 3.3 国内外相关分析方法

#### 3.3.1 国外相关分析方法

国际标准化组织 (ISO) 和美国材料与试验协会 (ASTM) 均颁布了水体中阳离子测定的离子色谱标准分析方法 (表 2)。

ISO 14911-1998<sup>[12]</sup> 可用于饮用水、地表水、废水等水质样品的测定。方法的线性范围在 0.01~100 mg/L 之间。方法中给出了抑制型和非抑制型离子色谱可供选择的流动相, 前者可使用盐酸、甲磺酸等强酸, 后者可使用硝酸、酒石酸等, 具体可根据实际情况进行选择。经 0.45 μm 滤膜过滤后的样品即可用于仪器分析, 含有机物较多的样品需先稀释后经非极性相过滤。

ASTM D6919-09<sup>[13]</sup> 可用于试剂水、饮用水和废水样品中锂离子、钠离子、铵离子、钾离子、钙离子、镁离子的测定。方法的线性范围在 0.4~40.0 mg/L 之间。抑制型离子色谱测定条件: 流动相 26 mM 甲磺酸, 流速 1.5 ml/min, 色谱柱 Dionex IonPac CG16/CS16, 定量环 10 μl, 抑制器 CSRC ULTRA。非抑制型离子色谱测定条件: 流动相 3mM 硝酸/0.05mM EDTA, 1.0 ml/min, 色谱柱 Waters IC-Pak C/MD, 定量环 20 μl。

表 2 主要国家、地区及国际组织颁布的标准分析方法

标准号	标准名称	所属部门	适用对象	检出限	测定范围
ISO	水质 离子色谱法测定锂	国际标准	水 (饮用水、	未给出	Na <sup>+</sup> 0.1~10 mg/L;

14911-1998 <sup>[1]</sup> 2)	离子、钠离子、铵离子、钾离子、锰离子、钙离子、镁离子、锶离子和钡离子含量 水和废水	化组织	地表水等) 和废水		NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> 0.1~10 mg/L; K <sup>+</sup> 0.1~10 mg/L; Mg <sup>2+</sup> 0.5~50 mg/L; Ca <sup>2+</sup> 0.5~50 mg/L。
ASTM D6919-09 <sup>[13]</sup>	离子色谱法测定水和废水中可溶性碱金属阳离子、碱土金属阳离子和铵的标准方法(锂离子、钠离子、铵离子、钾离子、钙离子、镁离子)	美国材料与试验协会	试剂水、饮用水和废水	Na <sup>+</sup> 26.6ug/L; NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> 15.6 ug/L; K <sup>+</sup> 35.9ug/L; Mg <sup>2+</sup> 19.1ug/L; Ca <sup>2+</sup> 38.4ug/L。	Na <sup>+</sup> 4.0~40.0 mg/L; NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> 0.4~10.0 mg/L; K <sup>+</sup> 1.2~20.0 mg/L; Mg <sup>2+</sup> 2.4~20.0 mg/L; Ca <sup>2+</sup> 4.0~40.0 mg/L。

此外, ISO 14911-1998<sup>[12]</sup>和 ASTM D6919-09<sup>[13]</sup>中还给出了用于阳离子测定的水质样品的预处理和保存条件(表3)。

ISO 14911-1998<sup>[12]</sup>中指出,为了防止微生物作用引起的转化和沉降,样品采集后需经滤膜过滤并调节样品 pH=3±0.5,如果 pH 低于该水平则硝酸根的浓度将影响目标物的分析。此外,滤膜使用前需先用样品润洗,以防止滤膜引入污染。

ASTM D6919-09<sup>[13]</sup>中指出,样品采集后应调节样品 pH=2,与其它阳离子采用硝酸作为保存剂不同,铵离子需使用硫酸作为保存剂。此外,为防止塑料采样容器带来干扰,每新批次容器均需采集容器空白和实验室空白。

表3 国外标准关于水质样品采集和保存的要求

标准	适用对象	采样容器	前处理及保存条件	保存时间
ISO 14911-1998 <sup>[12]</sup> 水质 离子色谱法测定锂离子、钠离子、铵离子、钾离子、锰离子、钙离子、镁离子、锶离子和钡离子含量 水和废水	水(如饮用水,地表水,废水)	聚乙烯	阳离子:过 0.45μm 滤膜,硝酸调节 pH=3±0.5,于 2-6℃ 保存。铵: 0.45μm 滤膜,硝酸调节 pH=3±0.5,避光 2-6℃ 保存。	铵: 24h
ASTM D6919-09 <sup>[13]</sup> 离子色谱法测定水和废水中可溶性碱金属阳离子、碱土金属阳离子和铵的标准方法(锂离子、钠离子、铵离子、钾离子、钙离子、镁离子)	试剂水,饮用水,废水	塑料(不含目标物)	阳离子:硝酸调节 pH=2, 4℃ 保存。铵:硫酸调节 pH=2, 4℃ 保存。	28d

### 3.3.2 国内相关分析方法

#### 3.3.2.1 国内标准分析方法

目前我国还未颁布离子色谱法测定降水中阳离子的标准方法。降水中钾、钠、钙、镁的

测定，现行标准采用的是火焰原子吸收法<sup>[14,15]</sup>；降水中铵盐（铵离子）的测定，现行标准采用的是分光光度法<sup>[16]</sup>（纳氏试剂和次氯酸钠-水杨酸光度法）（见表4）。

《大气降水中钠、钾的测定 原子吸收分光光度法》（GB 13580.12-1992）<sup>[14]</sup>适用于大气降水样品中钠、钾元素的测定。将样品喷入空气-乙炔火焰中，分别于波长 589.0 nm 和 766.4 nm 处测量钠、钾的吸光度，通过校准曲线定量。5 个实验室对合成水样进行验证，钠的相对标准偏差为 2.0%，相对误差为 3.0%，钾的相对标准偏差为 3.2%，相对误差为 2.5%。需要注意的是：由于钾、钠易电离，需要在试样中加入消电离剂（氯化铯或硝酸铯）消除干扰；测定不同元素时，需要使用相应的空心阴极灯。

《大气降水中钙、镁的测定 原子吸收分光光度法》（GB 13580.13-1992）<sup>[15]</sup>适用于大气降水样品中钙、镁元素的测定。将样品喷入空气-乙炔火焰中，分别于波长 422.7nm 和 285.2nm 处测量钙、镁的吸光度，通过校准曲线法定量。8 个实验室对合成水样进行验证，钙的相对标准偏差为 1.0%，相对误差为 0.4%，镁的相对标准偏差为 3.5%，相对误差为 0%。需要注意的是：样品中有 Al、Be、Ti 等元素存在时，需加入释放剂（氯化镧、硝酸镧或氯化锶）以消除负干扰。测定不同元素时，需要使用相应的空心阴极灯。

《大气降水中铵盐的测定》（GB 13580.11-1992）<sup>[16]</sup>规定了降水中铵盐的纳氏试剂光度法和次氯酸钠-水杨酸光度法。纳氏试剂光度法是在碱性溶液中，铵离子同纳氏试剂反应生成黄色络合物，颜色深度与铵离子含量成正比。7 个实验室对合成水样进行测定，NH<sub>4</sub><sup>+</sup>的相对标准偏差为 4.6%，相对误差为-2.0%。次氯酸钠-水杨酸光度法是在碱性介质中，氨与次氯酸盐、水杨酸反应生成稳定的蓝色化合物，于波长 698 nm 处进行测定。4 个实验室对合成水样进行测定，NH<sub>4</sub><sup>+</sup>的相对标准偏差为 4.7%，相对误差为-3.0%。

除标准方法外，《空气和废气监测分析方法》（第四版增补版）<sup>[17]</sup>中还指出降水中铵、钾、钠、钙、镁五种阳离子的测定还可以使用离子色谱法。其中，离子色谱法测定铵、钾、钠三种离子的方法标注为 C 类方法，即国内仅较少单位应用与研究过，尚未经多个实验室验证，只宜作为试用方法；离子色谱法测定钙、镁离子的方法标注为 B 类方法，即方法经过较深入研究和多个实验室验证，是较成熟的统一方法。但上述方法中均未明确给出检出限、测定范围、精密度和准确度等详细的方法性能参数。

表 4\_降水中阳离子测定的标准方法

标准号	标准名称	所属部门	检出限	测定范围
GB 13580.12-1992 <sup>[14]</sup>	大气降水中钠、钾的测定 原子吸收	国家环境保护局	钾 0.013 mg/L; 钠 0.008 mg/L。	钾 0.08~4 mg/L; 钠 0.02~0.04 mg/L。

	分光光度法			
GB 13580.13-1992 <sup>[15]</sup>	大气降水中钙、镁的测定 原子吸收分光光度法	国家环境保护局	钙 0.02 mg/L; 镁 0.0025 mg/L。	钙 0.2~7 mg/L; 镁 0.02~0.5 mg/L。
GB 13580.11-1992 <sup>[16]</sup>	大气降水中铵盐的测定(分光光度法)	国家环境保护局	纳氏试剂光度法 0.05 mg/L; 次氯酸钠-水杨酸光度法 0.01 mg/L。	纳氏试剂光度法 0.06~1.5 mg/L; 次氯酸钠-水杨酸光度法 0.02~1.2 mg/L。
空气和废气监测分析方法(第四版增补版) <sup>[17]</sup>	离子色谱法测定降水中铵离子、钾离子、钠离子、镁离子和钙离子	国家环境保护局	依仪器灵敏度不同而定。	依仪器灵敏度不同而定。

国内涉及水质阳离子分析的其它行业标准还有《生活饮用水标准检验方法 金属指标：离子色谱测定 钠、钾、锂、钙和镁》(GB/T 5750.6-2006)<sup>[18]</sup>。

《生活饮用水标准检验方法 金属指标：离子色谱测定 钠、钾、锂、钙和镁》(GB/T 5750.6-2006)<sup>[18]</sup>中规定对于生活饮用水及其水源水中的阳离子可采用两种方法测定。原子吸收分光光度法测定钠和钾；离子色谱法测定钠、钾、锂、钙和镁离子，线性范围为钠 0.06~90 mg/L，钾 0.16~225 mg/L，镁 1.2~35 mg/L，钙 11.7~360 mg/L。其中，原子吸收法测定的为钠、钾元素，不能测定铵离子；离子色谱法测定铵离子并未提及。

### 3.3.2.2 国内相关研究情况

除国家标准方法中涉及的分光光度法和原子吸收法外，国内文献研究测定阳离子的常用方法还包括离子色谱法和电感耦合等离子体发射光谱法。

长期以来尤其是我国酸雨监测初期，原子吸收法<sup>[14,15]</sup>测定降水中钠、钾、钙、镁是实际监测工作中使用较为广泛的标准方法。

随着仪器的普及和使用，离子色谱法<sup>[4,19]</sup>和电感耦合等离子体发射光谱法<sup>[20,21]</sup>也越来越多的应用到降水测定。通过性能指标的比较，明确三种测定方法的优缺点，可以为实际监测中的数据比较和方法选择提供依据。

殷丽等<sup>[22]</sup>采用原子吸收法(AAS)、离子色谱法(IC)和电感耦合等离子体发射光谱法(ICP-AES)分别测定降水中的钾、钠、钙、镁，对检出限、精密度、准确度等指标进行了比较，并对测定结果进行了 *t* 检验。

方法检出限：对空白样品进行 7 次平行测定，计算方法检出限。三种方法测定钠和镁的检出限无明显差异，而 ICP-AES 测定钾和钙的检出限比 AAS 和 IC 低一个数量级，具有

一定的优势。方法精密度：配制 1.00 mg/L 钾、钠、钙、镁混合标准溶液，分别用三种方法平行测定 12 次。三种方法测定值的 RSD 均 $\leq$ 5%。ICP-AES 测定值的 RSD $\leq$ 1.0%，重现性最好；除钠以外，IC 测定钾、钙、镁的重现性较好；AAS 法的精密度相比略差。方法准确度：分别采用三种方法对有证标准样品进行测定，结果均在有效范围内；向降水样品中加入钾、钠、钙、镁混合标准溶液，用三种方法分别测定，各目标物的加标回收率在 90%~110% 范围。实际样品：对 6 个实际降水样品进行了测定。按照总体均值的统计检验，对三种方法的测定结果分别进行 *t* 检验。ICP-AES 与 AAS、IC 与 AAS、ICP-AES 与 IC，均无显著性差异。

综上所述，三种方法均能满足质量控制与质量保证要求，测定结果之间无显著性差异。AAS 是国标方法，但每次只能测定一种元素，且需要更换和预热相应的空心阴极灯。此外，AAS 测定钾、钠、钙、镁时，还需要加入消电离剂或释放剂消除测定干扰。与国标方法 AAS 相比，ICP-AES 和 IC 操作更简单。ICP-AES 单次进样可测定几十种金属离子，但不能测定铵离子；IC 单次进样可以测定包括铵离子在内的多种阴阳离子。在样品多组分同时测定方面，ICP-AES 和 IC 比 AAS 更具优势；如需实现钾、钠、钙、镁、铵离子的同时测定，则应采用 IC 法。

### 3.4 与本标准的关系

《水质 可溶性阳离子（Li<sup>+</sup>、Na<sup>+</sup>、NH<sub>4</sub><sup>+</sup>、K<sup>+</sup>、Mg<sup>2+</sup>、Ca<sup>2+</sup>）的测定 离子色谱法》（HJ 812-2016）<sup>[23]</sup>的适用范围为地表水、地下水、工业废水和生活污水。《空气和废气监测分析方法（第四版增补版）》<sup>[17]</sup>中指出降水中 Na<sup>+</sup>、NH<sub>4</sub><sup>+</sup>、K<sup>+</sup>、Mg<sup>2+</sup>、Ca<sup>2+</sup> 五种阳离子的测定可以使用离子色谱法，但未明确给出检出限、测定范围、精密度和准确度等方法性能参数。

本标准的制订过程中，着重研究了保存条件对降水中目标离子测定的影响，并采用实际降水样品进行了方法验证，给出了检出限、精密度和准确度等详细性能指标的验证结果，提出了有针对性的质量控制和质量保证措施。其中，试剂材料、仪器方法部分参照《水质 可溶性阳离子（Li<sup>+</sup>、Na<sup>+</sup>、NH<sub>4</sub><sup>+</sup>、K<sup>+</sup>、Mg<sup>2+</sup>、Ca<sup>2+</sup>）的测定 离子色谱法》（HJ 812-2016）<sup>[24]</sup>和《空气和废气监测分析方法（第四版增补版）》<sup>[17]</sup>中的相关内容。

## 4 标准制修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《标准编写规则 第 4 部分：化学分析方法》（GB/T20001.4-2001）<sup>[24]</sup>、《标准化工作导则》（GB/T1.1-2000）<sup>[25]</sup>及《环境监测 分析方法标准制订技术导则》（HJ/T

168-2010)<sup>[1]</sup>的要求,以国内外文献调研为基础进行了编制。标准制修订的基本原则如下:

- (1) 方法的检出限和测定范围满足相关环保标准和环保工作的要求。
- (2) 方法准确可靠,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 标准的适用范围和主要技术内容

### 4.2.1 标准的适用范围

本标准适用于降水中阳离子( $\text{Na}^+$ 、 $\text{NH}_4^+$ 、 $\text{K}^+$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ )浓度的测定。

### 4.2.2 主要技术内容

本标准的主要技术内容包括样品保存条件研究、仪器分析条件优化和方法性能评价。

样品保存:ISO 14911<sup>[12]</sup>和 ASTM D6919<sup>[13]</sup>的适用范围为地表水、饮用水和废水等,样品中需加入酸作为保存剂。国内降水采集和保存标准中,仅 HJ/T 165<sup>[11]</sup>中简单提及了可用防腐剂保存降水样品。因此,编制组设计了样品保存条件试验,重点考察了采样后是否过膜、是否加保存剂以及保存 pH 对降水中目标离子测定的影响。

分析方法:离子色谱法分析水质中阳离子的前处理条件、干扰消除及仪器方法比较成熟,按照技术路线执行即可。

性能评价:通过收集汇总并分析各验证单位的相关数据,给出检出限、精密度和准确度等相关指标。

## 4.3 标准制订的技术路线

首先对国内外的分析方法进行调研,分析标准方法建立的可行性,通过实验建立完善样品采集方法、仪器分析条件,考察测试干扰情况、完成方法性能指标参数及质量保证和质量控制等内容,并进行方法验证(图1)。

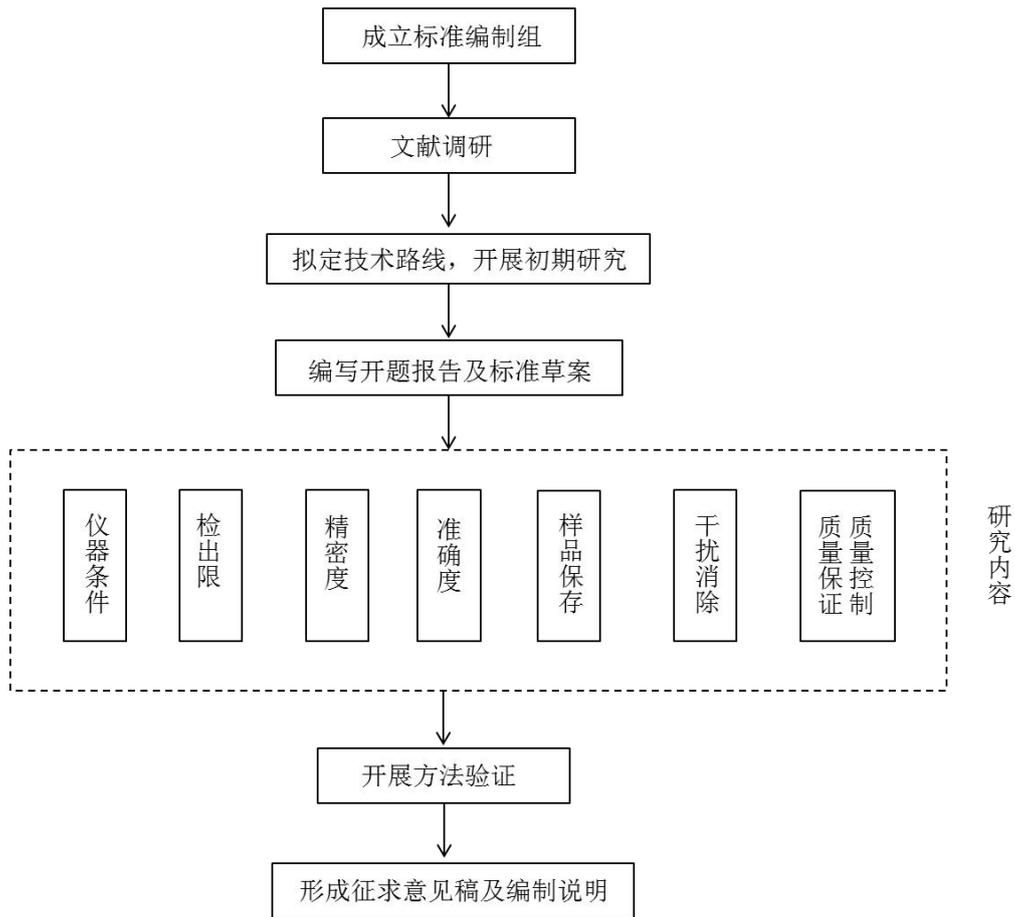


图 1 技术路线图

## 5 方法研究报告

### 5.1 方法研究的目标

我国酸雨监测网及东亚酸沉降监测网中，都明确要求对降水中  $\text{Na}^+$ 、 $\text{NH}_4^+$ 、 $\text{K}^+$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Ca}^{2+}$  五种阳离子开展监测，但我国目前尚未颁布相关的标准分析方法。

本标准方法规定了测定降水中阳离子（ $\text{Na}^+$ 、 $\text{NH}_4^+$ 、 $\text{K}^+$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ ）的离子色谱法。

本方法所指被测离子为以上五种离子。

若通过验证，其他阳离子的测定也可参考本标准。

### 5.2 方法原理

降水中的被测离子随淋洗液进入阳离子分离柱。根据离子交换树脂对各阳离子的亲和程度不同，被测离子被先后分离并经电导检测器检测。根据保留时间定性，峰面积或峰高定量。

### 5.3 试剂和材料

5.3.1 实验用水：电阻率  $\geq 18.0 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$ （ $25^\circ\text{C}$ ），其余指标应符合 GB/T 6682<sup>[26]</sup>中的一级水

标准。

5.3.2 离子色谱淋洗液：具体可根据仪器型号及色谱柱说明书使用条件进行选择 and 配制。一般常选用甲磺酸或硝酸淋洗使用液。

5.3.3 标准溶液 ( $\text{Na}^+$ 、 $\text{NH}_4^+$ 、 $\text{K}^+$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ )：可自行配制或购买市售有证标准物质。

具体可参见标准文本“5 试剂和材料”部分内容。

## 5.4 仪器和设备

5.4.1 离子色谱仪（电导检测器）、阳离子分离柱和保护柱、阳离子抑制器（选配）。

5.4.2 过滤装置和其它实验室常用仪器和设备。

具体可参见标准文本“6 仪器和设备”部分内容。

## 5.5 样品

### 5.5.1 样品的采集

降水样品的采集，按照《大气降水样品的采集与保存》(GB/T 13580.2-1992)<sup>[10]</sup>和《酸沉降监测技术规范》<sup>[11]</sup>(HJ/T 165)中的相关要求进行。

### 5.5.2 样品的保存

分别采用雪水和雨水实际样品作为基质，对采样后是否过膜 (0.45  $\mu\text{m}$ )、是否加保存剂以及保存 pH 三个主要条件进行样品保存试验研究。考虑到实际工作中，各离子尽可能同时采集、保存和测定，试验中统一选取硝酸作为保存剂。

根据是否过膜、是否加保存剂以及保存 pH 的不同，雪水样品分别在 6 种不同条件下进行保存试验 (表 5)。通过追踪样品中目标离子本底浓度随时间的变化，考察样品基质及保存条件对目标物含量的影响。结果显示 (图 2)：在研究涉及的 28 天内， $\text{Na}^+$ 、 $\text{K}^+$ 、 $\text{Mg}^{2+}$  三种离子的浓度比较稳定， $\text{NH}_4^+$ 和  $\text{Ca}^{2+}$ 的浓度存在一定波动。

表 5 雪水样品保存条件

样品编号	过膜	不加保存剂	pH=2	pH=3
A-1	√	√	—	—
A-2	—	√	—	—
A-3	√	—	—	√
A-4	—	—	—	√
A-5	√	—	√	—
A-6	—	—	√	—

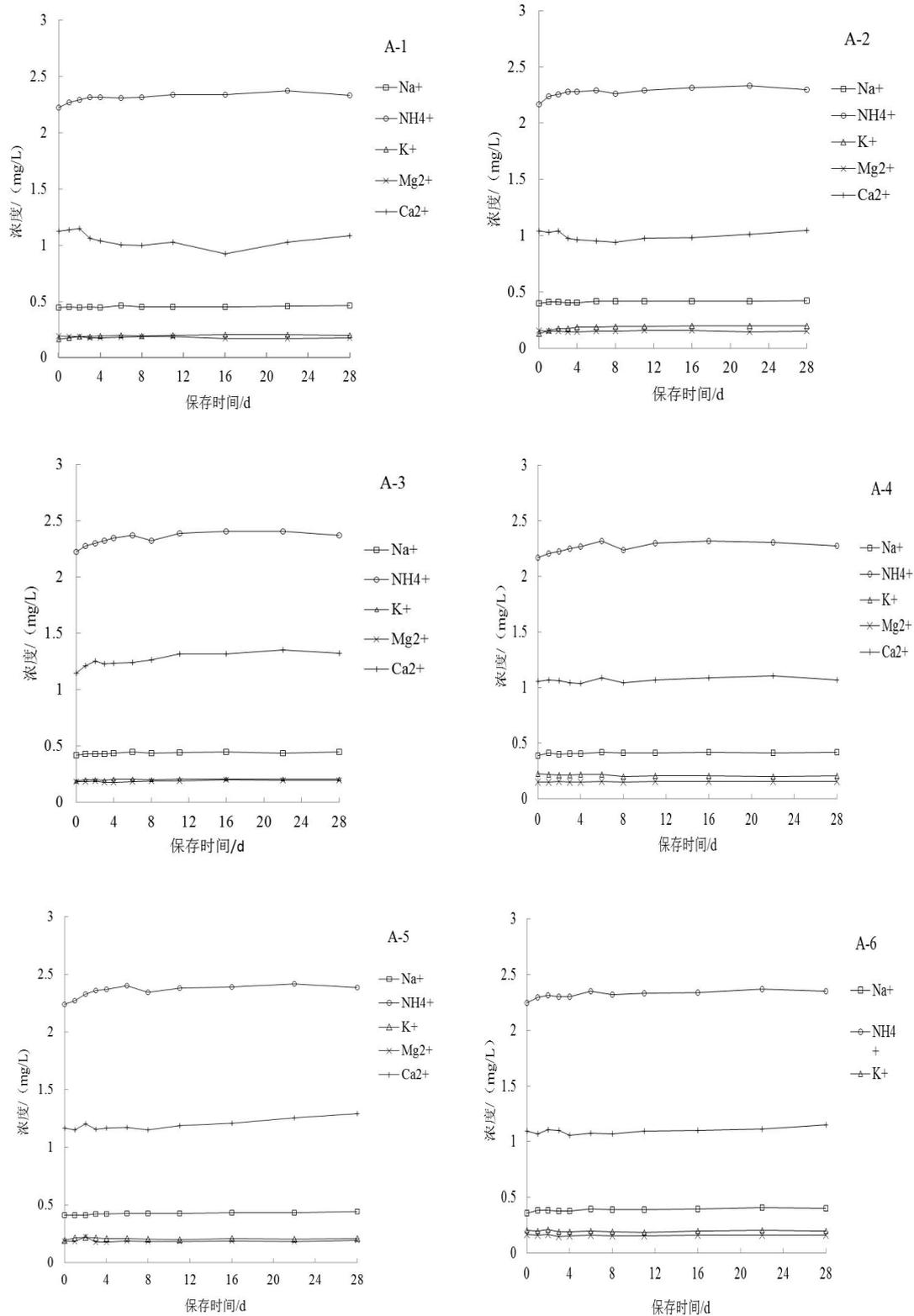


图 2 雪中目标离子变化情况

通过计算 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>和 Ca<sup>2+</sup>测定结果的相对极差，进一步考察各条件下的浓度变化情况。表 6 列出了不同保存条件下，雪水中 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>和 Ca<sup>2+</sup>在不同时间段的浓度极差情况。

保存 28 天时： $\text{NH}_4^+$ 的相对极差为 5.5%~7.8%，浓度变化不明显。 $\text{Ca}^{2+}$ 的相对极差为 6.8%~21.4%，浓度易随保存时间发生明显变化。具体到不同的保存条件，A-4 和 A-6 条件下， $\text{Ca}^{2+}$ 的相对极差分别为 6.8%和 8.5%。其他条件下， $\text{Ca}^{2+}$ 的相对极差均达到 10%以上。可见，调节样品的  $\text{pH}=2\sim 3$ ，有助于长时间保存时， $\text{Ca}^{2+}$ 浓度的稳定。

保存 3 天时： $\text{NH}_4^+$ 和  $\text{Ca}^{2+}$ 的相对极差分别为 3.0%~5.2%、2.6%~8.5%。如果在采样后 3 天内进行测定，则  $\text{NH}_4^+$ 和  $\text{Ca}^{2+}$ 的浓度受保存条件的影响较小。

表 6  $\text{NH}_4^+$ 和  $\text{Ca}^{2+}$ 的浓度变化情况（雪水）

样品编号	离子名称	相对极差 (%)				
		28d	16d	11d	6d	3d
A-1	$\text{NH}_4^+$	6.5	5.1	5.0	4.2	4.1
	$\text{Ca}^{2+}$	21.4	21.4	14.0	12.8	7.6
A-2	$\text{NH}_4^+$	7.2	6.5	5.4	5.5	5.2
	$\text{Ca}^{2+}$	10.2	10.1	10.1	9.3	6.7
A-3	$\text{NH}_4^+$	7.8	7.9	7.2	6.4	4.5
	$\text{Ca}^{2+}$	16.1	13.7	13.4	8.4	8.5
A-4	$\text{NH}_4^+$	6.4	6.4	6.4	6.4	3.5
	$\text{Ca}^{2+}$	6.8	4.9	5.0	5.0	2.6
A-5	$\text{NH}_4^+$	7.5	6.9	6.9	6.9	5.1
	$\text{Ca}^{2+}$	11.9	4.8	4.4	4.3	4.3
A-6	$\text{NH}_4^+$	5.5	4.6	4.6	4.6	3.0
	$\text{Ca}^{2+}$	8.5	4.1	4.1	4.1	2.9

注：极差为最大值与最小值之差；相对极差为极差与均值之比。

雨水中部分目标离子的本底浓度低于本方法的测定下限，无法准确定量。为了研究雨水基体对目标离子的影响，向样品中加入 2.0 mg/L 浓度的目标物，考察各离子浓度随时间的变化情况，具体试验条件见表 7。结果显示（图 3）： $\text{Na}^+$ 、 $\text{K}^+$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 三种离子的浓度比较稳定， $\text{NH}_4^+$ 和  $\text{Ca}^{2+}$ 的浓度变化相对明显。

表 7 雨水样品保存条件

样品编号	过膜	不加保存剂	pH=2	pH=3
B-1	√	√	—	—
B-2	—	√	—	—
B-3	√	—	—	√
B-4	—	—	—	√
B-5	√	—	√	—
B-6	—	—	√	—

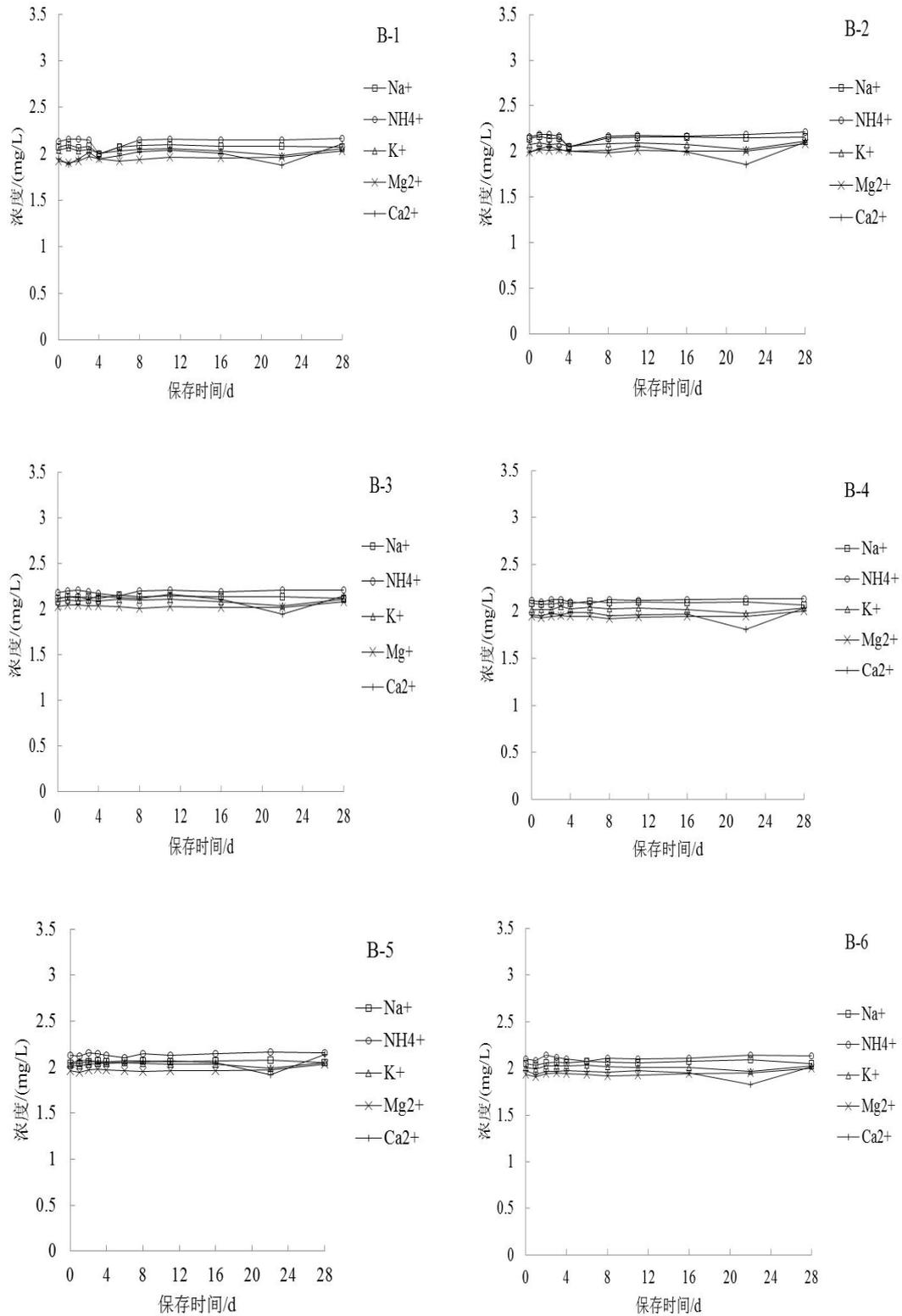


图3 雨中目标离子变化情况

同样通过计算相对极差，进一步考察不同条件下各离子的浓度变化情况。表8列出了不同保存条件下，雨水中NH<sub>4</sub><sup>+</sup>和Ca<sup>2+</sup>在不同时间段的浓度极差情况。

保存 28 天时： $\text{NH}_4^+$ 的相对极差范围为 2.5%~7.7%，浓度变化不明显。 $\text{Ca}^{2+}$ 的相对极差范围为 9.9%~12.4%，浓度变化相对较大。各保存条件下， $\text{Ca}^{2+}$ 的相对极差没有明显差异。B-3、B-4、B-5、B-6 条件下， $\text{NH}_4^+$ 的相对极差范围为 2.5%~3.1%，小于 B-1、B-2 条件下  $\text{NH}_4^+$ 的相对极差。可见，酸性条件有助于长时间保存时， $\text{NH}_4^+$ 浓度的稳定。

保存 16 天时： $\text{NH}_4^+$ 和  $\text{Ca}^{2+}$ 的相对极差分别为 2.1%~7.6%、1.1%~7.8%。如果在采样后 16 天内进行测定，则  $\text{NH}_4^+$ 和  $\text{Ca}^{2+}$ 的浓度受保存条件的影响较小。具体到不同的保存条件，不调节样品 pH 时， $\text{Ca}^{2+}$ （B-1）和  $\text{NH}_4^+$ （B-1、B-2）的相对极差，较其他条件时明显偏大。保存 pH 为 2~3 时（B-3、B-4、B-5、B-6），有助于维持样品中  $\text{NH}_4^+$ 和  $\text{Ca}^{2+}$ 浓度的稳定。

保存 3 天时： $\text{NH}_4^+$ 和  $\text{Ca}^{2+}$ 的相对极差分别为 1.0%~1.9%、1.2%~6.4%。如果在采样后 3 天内进行测定，则  $\text{NH}_4^+$ 和  $\text{Ca}^{2+}$ 的浓度受保存条件的影响较小。

表 8 各目标离子的浓度变化情况（雨水）

样品编号	离子名称	相对极差（%）				
		28d	22d	16d	8d	3d
B-1	$\text{NH}_4^+$	7.7	7.6	7.6	7.6	1.3
	$\text{Ca}^{2+}$	11.2	8.2	7.8	6.6	6.4
B-2	$\text{NH}_4^+$	6.5	6.5	6.5	6.5	1.4
	$\text{Ca}^{2+}$	12.4	9.8	2.4	2.5	2.9
B-3	$\text{NH}_4^+$	2.8	2.8	2.8	2.8	1.1
	$\text{Ca}^{2+}$	10.2	10.2	2.6	1.6	1.5
B-4	$\text{NH}_4^+$	2.7	2.7	2.1	2.1	1.0
	$\text{Ca}^{2+}$	11.7	9.1	1.6	1.6	1.2
B-5	$\text{NH}_4^+$	2.5	2.5	2.5	2.5	1.8
	$\text{Ca}^{2+}$	11.0	7.5	1.1	1.3	1.3
B-6	$\text{NH}_4^+$	3.1	3.1	2.2	2.2	1.9
	$\text{Ca}^{2+}$	9.9	7.5	2.1	2.1	1.8

注：极差为最大值与最小值之差；相对极差为极差与均值之比。

综合雪水和雨水的样品保存试验结果，得出结论如下：是否过膜对降水中目标离子的测定没有显著影响； $\text{Na}^+$ 、 $\text{K}^+$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 三种离子对保存条件不敏感， $\text{NH}_4^+$ 和  $\text{Ca}^{2+}$ 的含量容易受保存条件的影响而发生变化；酸性条件（pH=2~3）有助于长时间保存时， $\text{NH}_4^+$ 和  $\text{Ca}^{2+}$ 含量的稳定； $\text{NH}_4^+$ 和  $\text{Ca}^{2+}$ 的浓度在采样后前 3 天变化不明显。

具体到实际监测工作：关于样品是否过膜处理，考虑到颗粒物及微生物可能存在的影响以及离子色谱仪的进样要求，仍建议采样后尽快过膜再保存。关于样品保存 pH，综合考虑实际采样的便利性和测定准确度的要求，建议不调节样品 pH 直接保存， $\text{Na}^+$ 、 $\text{K}^+$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 可

于 28d 内测定， $\text{NH}_4^+$ 和  $\text{Ca}^{2+}$ 于 3d 内测定。

综上，降水中  $\text{Na}^+$ 、 $\text{NH}_4^+$ 、 $\text{K}^+$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ 测定的样品保存条件按照如下规定进行：样品采集后尽快经有机微孔滤膜（ $0.45\ \mu\text{m}$ ）过滤， $3\text{℃}\sim 5\text{℃}$ 避光密封保存。 $\text{NH}_4^+$ 和  $\text{Ca}^{2+}$ 于 3 d 内测定， $\text{Na}^+$ 、 $\text{K}^+$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 于 28 d 内测定。

### 5.5.3 试样的制备

降水样品（雨水和雪水）均可取滤液直接上机分析。

需要注意的是，雨水样品可直接过滤后测定，雪水等固态样品应在室温下自然融化后再过滤取样。

### 5.5.4 空白试样的制备

实验用水代替样品，按照与试样制备相同的步骤制备空白试样。

## 5.6 分析步骤

### 5.6.1 色谱条件的建立

不同型号仪器的测定条件不同，可根据实际情况调整至最佳工作状态。

本方法的参考色谱条件，具体见标准文本“8.1 仪器参考条件”。

### 5.6.2 标准曲线的绘制

根据被测样品中目标离子的浓度，选择合适的标准系列浓度范围，按照从低浓度到高浓度的顺序依次测定。以各离子的浓度为横坐标，峰面积或峰高为纵坐标，绘制标准曲线。

如，分别准确移取 0.00 ml、1.00 ml、2.00 ml、5.00 ml、10.00ml、20.0 ml 含有 20.0 mg/L  $\text{Na}^+$ 、 $\text{NH}_4^+$ 、 $\text{K}^+$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ 和  $\text{Mg}^{2+}$ 混合标准使用液于一组 100 ml 容量瓶中，用水稀释定容至刻度线后混匀。配制成 0.00mg/L、0.20 mg/L、0.40 mg/L、1.00 mg/L、2.00 mg/L、4.00 mg/L 6 个不同浓度的混合标准系列。

需要注意的是， $\text{NH}_4^+$ 的标准曲线需要根据实际情况选择采用一次或二次曲线拟合。

### 5.6.3 样品测定

样品分析时的色谱条件，应与制作标准曲线时相同。分析实际样品前，需先测定空白试样以排除其它干扰。同一批实际样品尽可能从低浓度到高浓度依次分析。

图 4~图 6 依次为分析雨水、雨夹雪和雪水样品得到的离子色谱图。

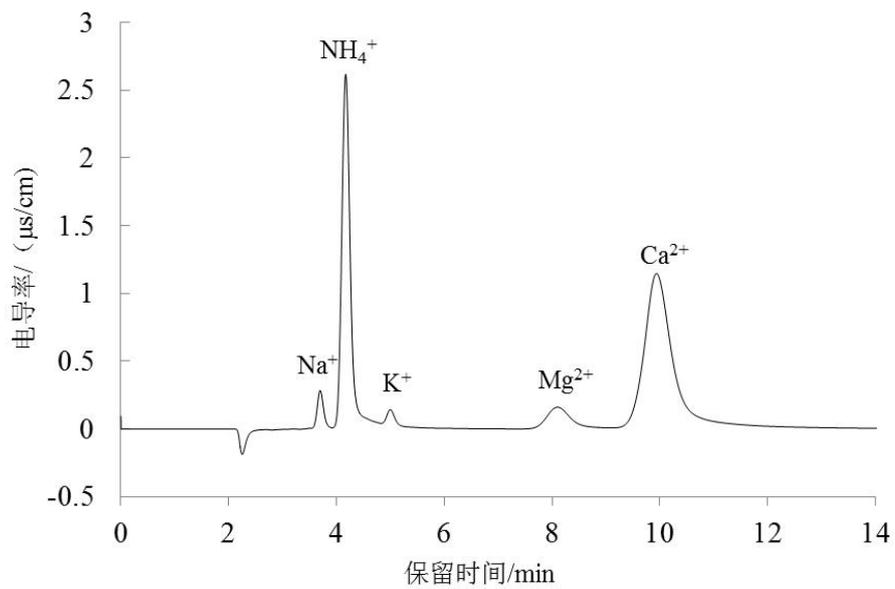


图 4 雨水样品中目标离子的色谱图

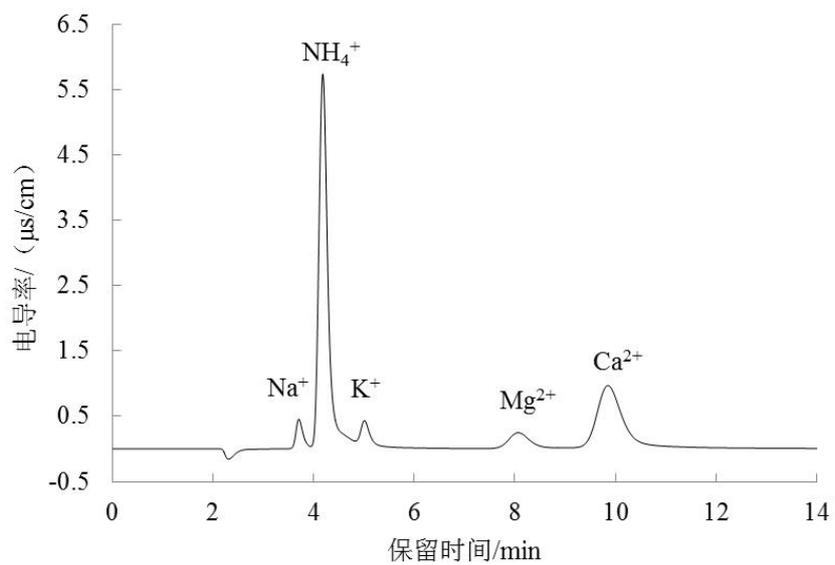


图 5 雨夹雪样品中目标离子的色谱图

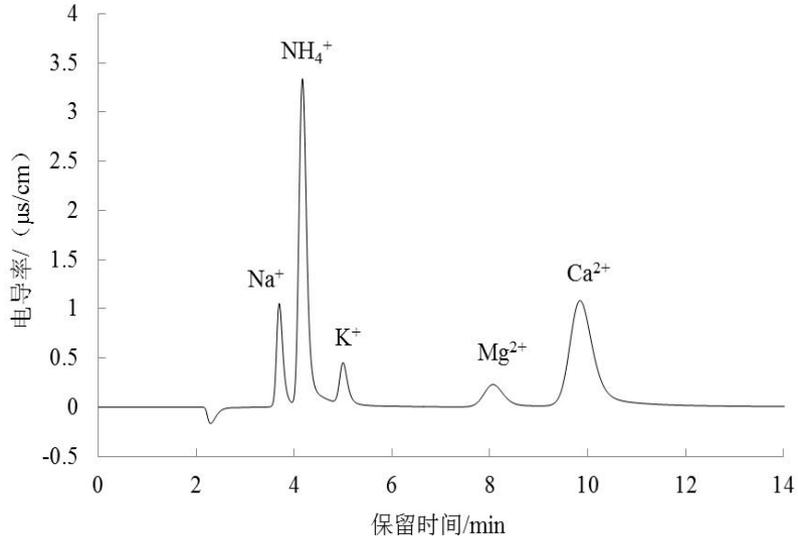


图 6 雪水样品中目标离子的色谱图

#### 5.6.4 干扰消除

相近离子的干扰：保留时间相近的离子，当浓度水平相差较大时，低浓度离子的测定会受到影响。可通过调节流速、改变淋洗液配比等方式消除干扰。

气泡的干扰：气泡进入离子色谱系统会干扰和影响测定，淋洗液和样品等溶液应预先经脱气处理后再进入系统。

### 5.7 结果计算与表示

#### 5.7.1 结果计算

样品中目标阳离子（ $\text{Na}^+$ 、 $\text{NH}_4^+$ 、 $\text{K}^+$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ ）的质量浓度（ $\rho$ ， $\text{mg/L}$ ）按公式（1）计算。

$$\rho = \rho_s \times D \quad (1)$$

式中： $\rho$ ——样品中某阳离子的质量浓度， $\text{mg/L}$ ；

$\rho_s$ ——从标准曲线查得的某阳离子的质量浓度， $\text{mg/L}$ ；

$D$ ——样品的稀释倍数。

#### 5.7.2 结果表示

样品含量 $\geq 1.00 \text{ mg/L}$ ，结果保留 3 位有效数字；样品含量 $< 1.00 \text{ mg/L}$ ，结果保留小数点后 2 位。

### 5.8 方法检出限和测定下限

以空白水为基体，加入一定量的目标离子混合标准溶液，配制成离子浓度值为  $0.05 \text{ mg/L}$

的空白加标样品。按照样品分析的全步骤，重复测定 7 次。方法检出限根据《环境监测分析方法标准值修订技术导则》（HJ168-2010）<sup>[1]</sup>附录 A.1 中的规定，按公式（2）计算。

$$MDL = t_{(n-1,0.99)} \times S \quad (2)$$

式中：MDL——方法检出限；

$n$ ——样品的平行测定次数；

$t$ ——自由度为  $n-1$ ，置信度为 99% 时的  $t$  分布（单侧）；

$S$ —— $n$  次平行测定的标准偏差。

其中，当自由度为  $n-1$ ，置信度为 99%，当  $n$  为 7 时， $t_{(n-1,0.99)} = 3.143$ 。方法检出限及测定下限计算结果见表 9。

表 9 目标阳离子的检出限及测定下限

离子名称		Na <sup>+</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Ca <sup>2+</sup>
测定次数 (mg/L)	1	0.05	0.06	0.06	0.05	0.07
	2	0.05	0.06	0.07	0.05	0.06
	3	0.04	0.06	0.05	0.05	0.07
	4	0.05	0.06	0.05	0.05	0.07
	5	0.05	0.06	0.05	0.06	0.08
	6	0.04	0.05	0.06	0.05	0.08
	7	0.04	0.05	0.04	0.05	0.09
平均值(mg/L)		0.05	0.05	0.06	0.06	0.05
标准偏差(mg/L)		0.0029	0.0034	0.0100	0.0047	0.0046
相对标准偏差(%)		6.2	5.9	18.0	9.1	6.4
t 值		3.143	3.143	3.143	3.143	3.143
检出限(mg/L)		0.01	0.02	0.03	0.02	0.02
测定下限(mg/L)		0.04	0.08	0.12	0.08	0.08

## 5.9 精密度试验

对低（0.20 mg/L）、中（2.00 mg/L）、高（10.0 mg/L）3 个浓度水平的空白加标样品进行 6 次平行测定，计算不同浓度或含量样品的平均值、标准偏差、相对标准偏差等各项参数，结果见表 10~表 12。计算方法详见《环境监测 分析方法标准制修订技术导则》（HJ 168-2010）<sup>[1]</sup>附录 A.3 中的规定。各目标离子的方法精密度在 0.2%~9.8%。

表 10 空白样品加标精密度测定结果（低浓度）

离子	平行测定结果	均值	标准偏差	相对标	加标量
----	--------	----	------	-----	-----

名称	1	2	3	4	5	6	(mg/L)	(mg/L)	准偏差 (%)	(mg/L)
Na <sup>+</sup>	0.19	0.19	0.22	0.19	0.18	0.20	0.19	0.0125	6.4	0.20
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	0.20	0.20	0.20	0.19	0.19	0.21	0.19	0.0081	4.2	0.20
K <sup>+</sup>	0.23	0.19	0.24	0.19	0.20	0.22	0.21	0.0210	9.8	0.20
Mg <sup>2+</sup>	0.19	0.21	0.20	0.20	0.19	0.22	0.20	0.0130	6.4	0.20
Ca <sup>2+</sup>	0.25	0.26	0.23	0.21	0.23	0.23	0.23	0.0168	7.2	0.20

表 11 空白样品加标精密度测定结果（中浓度）

离子 名称	平行测定结果						均值 (mg/L)	标准偏差 (mg/L)	相对标 准偏差 (%)	加标量 (mg/L)
	1	2	3	4	5	6				
Na <sup>+</sup>	1.86	1.87	1.86	1.87	1.87	1.87	1.87	0.0048	0.3	2.00
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	1.88	1.89	1.89	1.89	1.92	1.90	1.89	0.0122	0.6	2.00
K <sup>+</sup>	1.87	1.92	1.88	1.86	1.89	1.87	1.88	0.0201	1.1	2.00
Mg <sup>2+</sup>	1.93	1.93	1.91	1.91	1.92	1.91	1.92	0.0083	0.4	2.00
Ca <sup>2+</sup>	1.86	1.91	1.88	1.94	1.92	1.86	1.89	0.0324	1.7	2.00

表 12 空白样品加标精密度测定结果（高浓度）

离子 名称	平行测定结果						均值 (mg/L)	标准偏差 (mg/L)	相对标 准偏差 (%)	加标量 (mg/L)
	1	2	3	4	5	6				
Na <sup>+</sup>	10.0	10.0	10.0	9.99	10.0	10.0	10.0	0.0236	0.2	10.0
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	9.23	9.11	9.99	9.89	9.11	9.14	9.41	0.4114	4.4	10.0
K <sup>+</sup>	9.96	9.94	9.98	10.0	9.82	9.91	9.94	0.0668	0.7	10.0
Mg <sup>2+</sup>	9.95	9.74	9.57	9.64	9.61	9.61	9.69	0.1425	1.5	10.0
Ca <sup>2+</sup>	10.0	10.2	10.2	10.2	10.2	10.2	10.2	0.0667	0.7	10.0

## 5.10 准确度试验

### 5.10.1 有证标准样品

采用环境保护部标准样品所生产的有证标准样品进行验证，标准样品具体信息见表 13。按全程序平行测定 6 次，计算不同浓度或含量样品的平均值、标准偏差、相对标准偏差等各项参数，结果见表 14。计算方法详见《环境监测 分析方法标准值修订技术导则》（HJ

168-2010) [1]附录 A.4 中的规定。本方法测定有证标准样品的相对误差在-4.5%~2.3%。

需要注意的是，使用本方法测定“水质 氨氮”有证标准样品得到的是“NH<sub>4</sub><sup>+</sup>”的量值，需要按式（3）换算为“N”的量值后才可与标准样品证书中给出的量值范围相比较。

$$x_N = x_{NH_4^+} \times 14 / 18 \quad (3)$$

式中：14——“N”的分子量；

18——“NH<sub>4</sub><sup>+</sup>”的分子量；

$x_N$ ——换算得到的以“N”计的量值；

$x_{NH_4^+}$ ——方法测定得到的“NH<sub>4</sub><sup>+</sup>”的量值。

表 13 有证标准样品信息

标准样品名称	证书编号	标准值 (mg/L)	有效期
水质 钠	202819	1.30±0.07	2016-11
水质 氨氮	200582	2.92±0.14	2020-04
水质 钾	202713	1.97±0.09	2018-10
水质 镁	203013	0.153±0.011	2018-10
水质 钙	202915	1.56±0.09	2018-10

表 14 准确度测试数据表（有证标准样品）

离子名称	平行测定结果						平均值 $\bar{x}_i$ (mg/L)	标准值 $\mu_a$ (mg/L)	相对误差 RE <sub>i</sub> (%)
	1	2	3	4	5	6			
Na <sup>+</sup>	1.36	1.31	1.34	1.34	1.35	1.26	1.33	1.30±0.07	2.3
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	2.81	2.82	2.79	2.80	2.81	2.79	2.80	2.92±0.14	-4.1
K <sup>+</sup>	1.93	1.97	1.97	1.97	1.97	1.97	1.96	1.97±0.09	-0.5
Mg <sup>2+</sup>	0.15	0.15	0.16	0.15	0.15	0.16	0.15	0.153±0.011	-2.0
Ca <sup>2+</sup>	1.49	1.49	1.48	1.48	1.48	1.50	1.49	1.56±0.09	-4.5

注：μ<sub>a</sub> 为有证标准样品的标准值±不确定度。

### 5.10.2 实际样品测试

分别采集雨水和雪水样品，按照本方法的全步骤进行分析。每个样品平行测定 6 次，

取均值作为实际样品中目标阳离子的浓度。

然后，向实际样品中加入目标离子混合标准溶液，形成低（0.20 mg/L）、中（2.00 mg/L）、高（10.0 mg/L）三个不同加标水平的加标样品。每个样品平行测定 6 次，计算不同浓度或含量样品的平均值、加标回收率，结果见表 15~表 20。计算方法详见《环境监测 分析方法标准值修订技术导则》（HJ 168-2010）<sup>[1]</sup>附录 A.4 中的规定。

雨水加标样品的回收率在 80.3%~127%。雪水加标样品的回收率在 71.9%~104%。

表 15 雨水加标准确度测定结果（低浓度）

离子名称		平行测定结果						平均值 $\bar{x}_i$ 或 $\bar{y}_i$ (mg/L)	加标量 $\mu$ (mg/L)	加标回收率 $P_i$ (%)
		1	2	3	4	5	6			
Na <sup>+</sup>	x	0.73	0.72	0.72	0.73	0.73	0.73	0.73	0.20	95.4
	y	0.92	0.92	0.92	0.92	0.92	0.91			
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	x	6.39	6.37	6.37	6.43	6.37	6.38	6.38	0.20	80.3
	y	6.58	6.52	6.58	6.51	6.58	6.50			
K <sup>+</sup>	x	0.35	0.35	0.36	0.36	0.35	0.36	0.35	0.20	94.0
	y	0.52	0.55	0.55	0.55	0.54	0.54			
Mg <sup>2+</sup>	x	0.68	0.70	0.69	0.70	0.69	0.69	0.69	0.20	106
	y	0.91	0.88	0.92	0.90	0.92	0.88			
Ca <sup>2+</sup>	x	4.61	4.72	4.73	4.85	4.74	4.74	4.73	0.20	127
	y	5.02	4.88	5.09	4.96	5.07	4.88			

注：x 为样品测定值，y 为加标样品测定值。

表 16 雨水加标准确度测定结果（中浓度）

离子名称		平行测定结果						平均值 $\bar{x}_i$ 或 $\bar{y}_i$ (mg/L)	加标量 $\mu$ (mg/L)	加标回收率 $P_i$ (%)
		1	2	3	4	5	6			
Na <sup>+</sup>	x	0.73	0.72	0.72	0.73	0.73	0.73	0.73	2.00	101
	y	2.74	2.75	2.75	2.75	2.75	2.76			
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	x	6.39	6.37	6.37	6.43	6.37	6.38	6.38	2.00	107
	y	8.47	8.51	8.52	8.52	8.52	8.56			
K <sup>+</sup>	x	0.35	0.35	0.36	0.36	0.35	0.36	0.35	2.00	100

	y	2.35	2.38	2.37	2.37	2.36	2.35	2.36		
Mg <sup>2+</sup>	x	0.68	0.70	0.69	0.70	0.69	0.69	0.69	2.00	101
	y	2.69	2.71	2.72	2.72	2.72	2.72	2.71		
Ca <sup>2+</sup>	x	4.61	4.72	4.73	4.85	4.74	4.74	4.73	2.00	94.2
	y	6.55	6.60	6.62	6.62	6.63	6.67	6.62		

表 17 雨水加标准准确度测定结果（高浓度）

离子名称		平行测定结果						平均值 $\bar{x}_i$ 或 $\bar{y}_i$ (mg/L)	加标量 $\mu$ (mg/L)	加标回收率 $P_i$ (%)
		1	2	3	4	5	6			
Na <sup>+</sup>	x	0.73	0.72	0.72	0.73	0.73	0.73	0.73	10.0	103
	y	11.0	11.1	11.1	11.1	11.0	11.1			
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	x	6.39	6.37	6.37	6.43	6.37	6.38	6.38	10.0	102
	y	16.4	16.7	16.7	16.7	16.6	16.6			
K <sup>+</sup>	x	0.35	0.35	0.36	0.36	0.35	0.36	0.35	10.0	102
	y	10.5	10.6	10.5	10.6	10.5	10.6			
Mg <sup>2+</sup>	x	0.68	0.70	0.69	0.70	0.69	0.69	0.69	10.0	107
	y	11.3	11.5	11.5	11.5	11.4	11.4			
Ca <sup>2+</sup>	x	4.61	4.72	4.73	4.85	4.74	4.74	4.73	10.0	101
	y	14.7	14.9	14.9	14.9	14.8	14.8			

表 18 雪水加标准准确度测定结果（低浓度）

离子名称		平行测定结果						平均值 $\bar{x}_i$ 或 $\bar{y}_i$ (mg/L)	加标量 $\mu$ (mg/L)	加标回收率 $P_i$ (%)
		1	2	3	4	5	6			
Na <sup>+</sup>	x	0.55	0.56	0.55	0.55	0.55	0.55	0.55	0.20	98.5
	y	0.74	0.74	0.75	0.75	0.74	0.75			
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	x	2.54	2.55	2.53	2.57	2.53	2.54	2.54	0.20	96.6
	y	2.73	2.73	2.74	2.74	2.73	2.75			
K <sup>+</sup>	x	0.54	0.54	0.57	0.55	0.54	0.52	0.55	0.20	82.7
	y	0.68	0.73	0.70	0.74	0.71	0.71			
Mg <sup>2+</sup>	x	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	99.9

	y	0.40	0.40	0.40	0.40	0.40	0.40	0.40		
Ca <sup>2+</sup>	x	1.80	1.81	1.83	1.83	1.82	1.83	1.82	0.20	71.9
	y	2.02	1.95	1.95	1.98	1.94	1.95	1.96		

表 19 雪水加标准准确度测定结果（中浓度）

离子名称		平行测定结果						平均值 $\bar{x}_i$ 或 $\bar{y}_i$ (mg/L)	加标量 $\mu$ (mg/L)	加标回收率 $P_i$ (%)
		1	2	3	4	5	6			
Na <sup>+</sup>	x	0.55	0.56	0.55	0.55	0.55	0.55	0.55	2.00	103
	y	2.60	2.62	2.61	2.61	2.61	2.60	2.61		
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	x	2.54	2.55	2.53	2.57	2.53	2.54	2.54	2.00	101
	y	4.54	4.58	4.55	4.57	4.57	4.54	4.56		
K <sup>+</sup>	x	0.54	0.54	0.57	0.55	0.54	0.52	0.55	2.00	102
	y	2.55	2.57	2.58	2.55	2.60	2.59	2.57		
Mg <sup>2+</sup>	x	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	2.00	104
	y	2.28	2.29	2.29	2.29	2.29	2.28	2.29		
Ca <sup>2+</sup>	x	1.80	1.81	1.83	1.83	1.82	1.83	1.82	2.00	95.0
	y	3.71	3.74	3.71	3.72	3.73	3.72	3.72		

表 20 雪水加标准准确度测定结果（高浓度）

离子名称		平行测定结果						平均值 $\bar{x}_i$ 或 $\bar{y}_i$ (mg/L)	加标量 $\mu$ (mg/L)	加标回收率 $P_i$ (%)
		1	2	3	4	5	6			
Na <sup>+</sup>	x	0.55	0.56	0.55	0.55	0.55	0.55	0.55	10.0	102
	y	10.8	10.8	10.8	10.8	10.8	10.8	10.8		
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	x	2.54	2.55	2.53	2.57	2.53	2.54	2.54	10.0	94.4
	y	11.9	12.0	12.0	12.0	12.1	12.0	12.0		
K <sup>+</sup>	x	0.54	0.54	0.57	0.55	0.54	0.52	0.55	10.0	102
	y	10.6	10.7	10.7	10.8	10.8	10.8	10.7		
Mg <sup>2+</sup>	x	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	10.0	104
	y	10.5	10.5	10.5	10.5	10.6	10.6	10.5		
Ca <sup>2+</sup>	x	1.80	1.81	1.83	1.83	1.82	1.83	1.82	10.0	96.7

	y	11.4	11.5	11.5	11.5	11.6	11.5	11.5		
--	---	------	------	------	------	------	------	------	--	--

## 5.11 质量保证和质量控制

本方法的质量保证和质量控制措施，具体见标准文本“11 质量保证和质量控制”。

## 6 方法验证

### 6.1 方法验证方案

#### 6.1.1 验证单位及参加验证人员情况

综合考虑地域差异及气候特点等因素，在全国范围内选取 7 家单位参加本方法的验证工作，分别是辽宁省环境监测实验中心、内蒙古自治区监测中心站、太原市环境监测站、扬州市环境监测中心站、湛江市环境保护监测站、重庆市沙坪坝区环境监测站和南昌市环境监测站。验证单位遍布全国东西南北中各方位，样品更具代表性，方法更具适用性。

各验证单位参加验证的实验人员基本情况见表 21。

表 21 验证单位及参加验证人员情况

单位	姓名	性别	年龄	职务或职称	所学专业	从事相关分析工作年限
辽宁省环境监测实验中心	付友生	男	34	工程师	环境工程	11
内蒙古自治区监测中心站	任丽敏	女	30	工程师	环境科学	4
太原市环境监测站	马翔	男	43	统计师	环境工程	20
扬州市环境监测中心站	姜燕	女	33	工程师	化学	6
	汤洁	女	30	工程师	化学	4
湛江市环境保护监测站	黄影霞	女	28	科员	应用化学	2
	蔡婕	女	36	科员	测控仪器及仪表	6
	吴锦雄	男	49	副站长	化学	27
重庆市沙坪坝区环境监测站	张文斌	男	34	工程师	分析化学	12
	杜斌	男	29	工程师	环境科学	5
	胡玉娟	女	47	高级工程师	环境工程与管理	14

南昌市环境监测站	龚娴	女	34	工程师	环境工程	13
	左嘉	男	35	工程师	环境工程	11
	徐义邦	男	29	工程师	环境工程	6

### 6.1.2 方法验证方案

按照《环境监测 分析方法标准制修订技术导则》(HJ 168-2010)<sup>[1]</sup>的规定,组织有资质的实验室进行本方法的验证工作。

验证内容包括方法检出限、测定下限、方法精密度和准确度。验证单位根据数理统计学的要求,按照《环境监测分析方法标准值修订技术导则》(HJ168-2010)<sup>[1]</sup>中的规定,完成方法验证报告。

#### 6.1.2.1 方法检出限和测定下限验证

编制组提供目标阳离子的标准溶液,验证实验室分别测定方法检出限和测定下限。取编制单位及验证实验室中检出限和测定下限的最大值,作为本标准的方法检出限和测定下限。具体数据详见本报告附1《方法验证报告》。

#### 6.1.2.2 精密度验证

采用空白样品加标的方式进行方法精密度的验证。

编制组提供目标阳离子的标准溶液。各验证实验室配制低、中、高三个浓度水平的空白加标样品(0.20 mg/L、2.00 mg/L、10.0 mg/L),每个空白加标样品按方法操作步骤全过程平行测定6次,计算平均值、标准偏差和相对标准偏差。具体数据详见本报告附1《方法验证报告》。

#### 6.1.2.3 准确度验证

采用有证标准样品和实际水样加标两种方式进行方法准确度的验证。编制组提供目标阳离子的有证标准样品和标准溶液。

**有证标准样品:**各验证单位对阳离子有证标准样品平行测定6次,计算平均值和相对误差。

**实际水样加标:**各验证单位自行采集不同采样点位且不少于2种实际样品(雨水或雪水)进行测定。原则上,北方地区的验证单位采集的实际样品中应至少包括一个雪水样品。每个样品按照方法操作步骤全过程平行测定6次,取平均值作为样品中目标阳离子的本底值。向实际样品中加入低(0.20 mg/L)、中(2.00 mg/L)、高(10.0 mg/L)3个浓度水平的目标离子,形成降水加标样品,每个样品按照方法操作步骤的全过程平行测定6次,分别计算

平均值和加标回收率。

## 6.2 方法验证过程

首先，筛选确定方法验证单位。其次，验证单位明确操作步骤、注意事项、数据处理等要求，进行方法验证并编写报告。最后，编制组对所有验证数据进行汇总统计，形成《方法验证报告》（详见附录）。

## 6.3 验证数据取舍

编制组在进行数据统计时，所有验证数据全部采用，未进行取舍。

方法检出限和测定下限：取编制组及验证实验室结果的最大值。

## 6.4 方法验证结论

各实验室的方法验证结果表明，方法检出限、精密度和准确度等各项特性指标均达到预期要求。

### 6.4.1 检出限及测定下限

取编制单位及验证实验室中检出限和测定下限的最大值，作为本标准的方法检出限和测定下限。降水中阳离子的方法检出限在 0.02 mg/L~0.03 mg/L 之间，测定下限在 0.08 mg/L~0.12 mg/L 之间。

### 6.4.2 精密度

验证实验室的对空白加标样品进行测定，实验室内相对标准偏差分别为 0.3%~7.6%、0.2%~4.8%、0.0%~2.0%；实验室间相对标准偏差分别为 3.7%~7.9%、1.9%~6.7%、1.4%~3.2%；重复性限（ $r$ ）范围为 0.0141~0.0255 mg/L、0.0845~0.1767 mg/L、0.2235~0.3145 mg/L；再现性限（ $R$ ）范围为 0.0284~0.0456 mg/L、0.1295~0.4227 mg/L、0.4489~0.9595 mg/L。方法具有良好的重现性及再现性。

### 6.4.3 准确度

验证实验室对标准样品进行测定，实验室内相对误差为-3.8%~4.6%，实验室间相对误差分别为 0.2%±0.8%、0.7%±1.4%、0.9%±1.9%、-1.9%±1.8%、0.2%±2.5%。

对实际降水样品进行测定，结果如下。雨水样品：实验室内加标回收率在 85.0%~128%，实验室间加标回收率均值为 102%~105%，实验室间加标回收率标准偏差为 8.01%~20.7；雪水样品：实验室内加标回收率在 83.5%~122%，实验室间加标回收率均值为 99.5%~106%，实验室间加标回收率标准偏差为 8.14%~17.4%。方法具有良好的准确度。

## 7 与开题报告的差异说明

开题报告中, 本标准的题目为《环境空气 大气降水中阳离子的测定 离子色谱法》。在2016年9月召开的研讨会上, 与会专家参考近年发布的标准, 建议在标准题目中明确阳离子的种类, 即将题目修改为《环境空气 降水中阳离子( $\text{Na}^+$ 、 $\text{NH}_4^+$ 、 $\text{K}^+$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ )的测定 离子色谱法》。

## 8 标准实施建议

现行大气质量标准《环境空气质量标准》(GB3095-2012)<sup>[27]</sup>及排放标准《大气污染物综合排放标准》(GB16297-1996)<sup>[28]</sup>中均未涉及降水中阳离子的浓度限值及排放要求。建议抓紧制定相关的质量标准和排放标准, 把降水中阳离子的浓度水平纳入管控范围。

## 9 参考文献

- [1] HJ 168-2010 环境监测 分析方法标准制修订技术导则[S].
- [2] 王璟. 大气降水中离子化学特征及来源分析[J]. 环境科学与管理, 2012, 37(3): 73~77.
- [3] 张贞理, 刘爱华, 唐冠宁, 张彦, 蔡俊峰, 管琛, 韩通. 离子色谱法同时测定不同时段酸雨中17种离子[J]. 理化检验-化学分册, 2014, 50(12): 1053~1057.
- [4] 尹燕敏, 沈颖青, 朱月芳, 孙欣阳, 秦宏兵. 双通道毛细管离子色谱法同时测定降水中阴、阳离子[J]. 化学分析计量, 2014, 23(Z1): 16~18.
- [5] 於岳峰. 离子色谱法测定降水中的阳离子[J]. 干旱环境监测, 2002, 16(1): 14~15.
- [6] 黄美元, 植田洋匡, 刘帅仁. 中国和日本降水化学特性的分析比较[J]. 大气科学, 1993, 17(1): 27~38.
- [7] 谢娜, 薛丽洋. 中国七大区降水化学特性的空间差异及成因[J]. 湖北农业科学, 2012, 51(14): 2971~2975.
- [8] 2015年全国酸雨状况报告.中国环境监测总站[R], 2016, 2~20.
- [9] GB/T 13580.1-1992 大气降水采样和分析方法总则[S].
- [10] GB/T 13580.2 大气降水样品的采集与保存[S]
- [11] HJ/T 165 酸沉降监测技术规范[S]
- [12] ISO 14911-1998. Water Quality-Determination of Dissolved  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$  and  $\text{Ba}^{2+}$  Using Ion Chromatography-Method for Water and Waste Water [S].
- [13] ASTM D6919-09. Standard Test Method for Determination of Dissolved Alkali and Alkaline

- Earth Cations and Ammonium in Water and Wastewater by Ion Chromatography [S].
- [14] GB 13580.12-1992 大气降水中钠、钾的测定 原子吸收分光光度法[S].
- [15] GB 13580.13-1992 大气降水中钙、镁的测定 原子吸收分光光度法[S].
- [16] GB 13580.11-1992 大气降水中铵盐的测定（分光光度法）[S].
- [17] 国家环境保护局. 空气和废气监测分析方法（第四版增补版）[M]. 中国环境科学出版社，2009.
- [18] GB/T 5750.6-2006 生活饮用水标准检验方法 金属指标：离子色谱测定 钠、钾、锂、钙和镁[S].
- [19] 张文华. 离子色谱法测定大气降水中的甲、乙酸根与常见阳离子方法研究[D]. 新疆大学，2011.
- [20] 谢有亮，张迅，祝笛. ICP-OES法在测定降水中金属离子的研究[J]. 四川环境, 2009, 28(6): 35~37.
- [21] 马爱祖，孙雅茹，刘春兰，陈新海. 电感耦合等离子体发射光谱法测定大气降水中多种元素[J]. 光谱实验室, 1993, 10(4): 76~79.
- [22] 殷丽，张飞，唐溢活，姜春燕，陈燕. 大气降水中钾钠钙镁测定方法的比对[J]. 环境监测管理与技术, 2013, 25(5): 60~62.
- [23] HJ 812-2016 水质 可溶性阳离子（ $\text{Li}^+$ 、 $\text{Na}^+$ 、 $\text{NH}_4^+$ 、 $\text{K}^+$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ ）的测定 离子色谱法[S].
- [24] GB/T20001.4-2001 标准编写规则 第4部分：化学分析方法[S].
- [25] GB/T1.1-2000 标准化工作导则[S].
- [26] GB/T 6682 分析实验室用水规格和试验方法[S].
- [27] GB3095-2012 环境空气质量标准[S].
- [28] GB16297-1996 大气污染物综合排放标准[S].

## 附 1：方法验证报告

# 方法验证报告

方法名称：环境空气 降水中阳离子（Na<sup>+</sup>、NH<sub>4</sub><sup>+</sup>、K<sup>+</sup>、Mg<sup>2+</sup>、Ca<sup>2+</sup>）的测定 离子色谱法

项目主编单位：中国环境监测总站

验证单位：辽宁省环境监测中心、内蒙古自治区环境监测中心站、太原市环境监测站、南昌市环境监测站、扬州市环境监测中心站、湛江市环境保护监测站、重庆市沙坪坝区环境监测站

项目负责人及职称：陈焜 工程师

通讯地址：北京市朝阳区安外大羊坊 8 号院乙 电话：010-84943065

报告编写人及职称：陈焜 工程师

报告日期：2016 年 11 月 15 日

# 1 原始测试数据

参与方法验证的六家实验室分别为：1-辽宁省环境监测实验中心、2-内蒙古自治区监测中心站、3-太原市环境监测站、4-扬州市环境监测中心站、5-湛江市环境保护监测站、6-重庆市沙坪坝区环境监测站、7-南昌市环境监测站。对验证结果进行汇总及统计分析，结果如下。

## 1.1 实验室基本情况

附表 1 参加验证的人员情况登记表

姓名	性别	年龄	职务或职称	所学专业	参加分析工作年份	验证单位
付友生	男	34	工程师	环境工程	11	辽宁省环境监测实验中心
任丽敏	女	30	工程师	环境科学	4	内蒙古自治区监测中心站
马翔	男	43	统计师	环境工程	20	太原市环境监测站
姜燕	女	33	工程师	化学	6	扬州市环境监测中心站
汤洁	女	30	工程师	化学	4	扬州市环境监测中心站
黄影霞	女	28	科员	应用化学	2	湛江市环境保护监测站
蔡婕	女	36	科员	测控仪器及仪表	6	湛江市环境保护监测站
吴锦雄	男	49	副站长	化学	27	湛江市环境保护监测站
张文斌	男	34	工程师	分析化学	12	重庆市沙坪坝区环境监测站
杜斌	男	29	工程师	环境科学	5	重庆市沙坪坝区环境监测站
胡玉娟	女	47	高级工程师	环境工程与管理	14	重庆市沙坪坝区环境监测站
龚娴	女	34	工程师	环境工程	13	南昌市环境监测站
左嘉	男	35	工程师	环境工程	11	南昌市环境监测站
徐义邦	男	29	工程师	环境工程	6	南昌市环境监测站

附表 2 参加验证单位仪器情况登记表

仪器名称	规格型号	仪器出厂编号	性能状况	验证单位
------	------	--------	------	------

离子色谱仪	赛默飞世尔 ICS-5000+	16020464	良好	辽宁省环境监测实验中心
离子色谱仪	万通 881	41406105	良好	内蒙古自治区监测中心站
离子色谱仪	万通 812	1820023005140	良好	太原市环境监测站
离子色谱仪	万通 881	1881000007142	良好	扬州市环境监测中心站
离子色谱仪	赛默飞世尔 ICS-900	10010066	良好	湛江市环境保护监测站
离子色谱仪	赛默飞世尔 ICS-1100	13080337	良好	重庆市沙坪坝区环境监测站
离子色谱仪	盛瀚 CIC-260	16211	良好	南昌市环境监测站

附表 3 参加验证单位试剂及溶剂情况登记表

名称	生产厂家、规格	纯化处理方法	备注	验证单位
甲基磺酸淋洗液	赛默飞世尔, 500ml	无	无	辽宁省环境监测实验中心
吡啶二羧酸	A Johnson Matthey Company (98%)	无	无	内蒙古自治区监测中心站
硝酸	天津试剂厂 (优级纯)	无	无	
丙酮	J.T.Baker (99.8%)	无	无	
甲基磺酸	上海安谱实验科技有限公司 (HPLC)	无	无	太原市环境监测站
硝酸	国药集团化学试剂有限公司 (工艺超纯)	无	无	扬州市环境监测中心站
甲烷磺酸	Acros Organics (99%)	无	无	湛江市环境保护监测站 重庆沙坪坝区环境监测站 南昌市环境监测站
钠离子标准溶液	AccuStandard (100μg/ml)	无	Lot:214055121	辽宁省环境监测实验中心 内蒙古自治区监测中心站 太原市环境监测站 扬州市环境监测中心站 湛江市环境保护监测站 重庆市沙坪坝区环境监测站 南昌市环境监测站
钾离子标准溶液	AccuStandard (100μg/ml)	无	Lot:214045012	
铵离子标准溶液	AccuStandard (100μg/ml)	无	Lot:214115139	
镁离子标准溶液	AccuStandard (100μg/ml)	无	Lot:214025129	
钙离子标准溶液	AccuStandard (100μg/ml)	无	Lot:214025130	
钠、铵根、钾、镁、钙混合标准溶液	AccuStandard (1000μg/ml)	无	Lot:216045030	
钠离子标准样品	环境保护部标准样品研究所 (202819)	无	GSB 07-1191-2000	

氨氮标准样品	环境保护部标准样品研究所 (200582)	无	GSB 07-3164-2014
钾离子标准样品	环境保护部标准样品研究所 (202713)	无	GSB 07-1190-2000
镁离子标准样品	环境保护部标准样品研究所 (203013)	无	GSB 07-1193-2000
钙离子标准样品	环境保护部标准样品研究所 (202915)	无	GSB 07-1192-2000

## 1.2 方法检出限、测定下限测试数据

验证实验室得到的目标阳离子的方法检出限和测定下限数据汇总见附表 4~附表 8。

附表 4 方法检出限、测定下限数据汇总表 单位: mg/L

离子名称	实验室编号	平行样品测定结果							$\bar{x}_i$	$S_i$	t 值	MDL	4MDL
		X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	X <sub>3</sub>	X <sub>4</sub>	X <sub>5</sub>	X <sub>6</sub>	X <sub>7</sub>					
Na <sup>+</sup>	1	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.0010	3.143	0.01	0.04
	2	0.03	0.04	0.04	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.0025	3.143	0.01	0.04
	3	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.0025	3.143	0.01	0.04
	4	0.07	0.07	0.07	0.07	0.07	0.06	0.07	0.07	0.0037	3.143	0.02	0.08
	5	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.0018	3.143	0.01	0.04
	6	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.0020	3.143	0.01	0.04
	7	0.05	0.05	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06	0.0042	3.143	0.02	0.08

注: X<sub>i</sub> 第 i 个实验室的测定值;  $\bar{x}_i$  i 个实验室的测定均值; S<sub>i</sub> 标准偏差; MDL 方法检出限; 4MDL 测定下限。

附表 5 方法检出限、测定下限数据汇总表 单位: mg/L

离子名称	实验室编号	平行样品测定结果							$\bar{x}_i$	$S_i$	t 值	MDL	4MDL
		X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	X <sub>3</sub>	X <sub>4</sub>	X <sub>5</sub>	X <sub>6</sub>	X <sub>7</sub>					
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	1	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.0007	3.143	0.01	0.04
	2	0.03	0.03	0.04	0.03	0.04	0.04	0.04	0.04	0.0027	3.143	0.01	0.04
	3	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.02	0.02	0.03	0.0020	3.143	0.01	0.04
	4	0.05	0.04	0.05	0.04	0.05	0.05	0.04	0.05	0.0047	3.143	0.02	0.08
	5	0.06	0.07	0.07	0.07	0.07	0.07	0.07	0.07	0.0034	3.143	0.02	0.08
	6	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.0020	3.143	0.01	0.04
	7	0.06	0.07	0.06	0.07	0.06	0.06	0.06	0.06	0.0049	3.143	0.02	0.08

附表 6 方法检出限、测定下限数据汇总表 单位: mg/L

离子名称	实验室编号	平行样品测定结果							$\bar{x}_i$	$S_i$	t 值	MDL	4MDL
		X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	X <sub>3</sub>	X <sub>4</sub>	X <sub>5</sub>	X <sub>6</sub>	X <sub>7</sub>					
K <sup>+</sup>	1	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.0008	3.143	0.01	0.04
	2	0.04	0.04	0.04	0.04	0.03	0.04	0.04	0.038	0.0028	3.143	0.01	0.04
	3	0.02	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.025	0.0024	3.143	0.01	0.04
	4	0.05	0.05	0.05	0.06	0.05	0.05	0.05	0.053	0.0034	3.143	0.02	0.08
	5	0.03	0.02	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.0017	3.143	0.01	0.04
	6	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.0018	3.143	0.01	0.04
	7	0.05	0.05	0.04	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.0037	3.143	0.02	0.08

附表 7 方法检出限、测定下限数据汇总表 单位: mg/L

离子名称	实验室编号	平行样品测定结果							$\bar{x}_i$	$S_i$	t 值	MDL	4MDL
		X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	X <sub>3</sub>	X <sub>4</sub>	X <sub>5</sub>	X <sub>6</sub>	X <sub>7</sub>					
Mg <sup>2+</sup>	1	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.0011	3.143	0.01	0.04
	2	0.04	0.03	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.037	0.0028	3.143	0.01	0.04
	3	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.02	0.03	0.0017	3.143	0.01	0.04
	4	0.05	0.05	0.05	0.05	0.06	0.05	0.05	0.05	0.0024	3.143	0.01	0.04
	5	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.0020	3.143	0.01	0.04
	6	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.0020	3.143	0.01	0.04
	7	0.06	0.06	0.05	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06	0.0039	3.143	0.02	0.08

附表 8 方法检出限、测定下限数据汇总表 单位: mg/L

离子名称	实验室编号	平行样品测定结果							$\bar{x}_i$	$S_i$	t 值	MDL	4MDL
		X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	X <sub>3</sub>	X <sub>4</sub>	X <sub>5</sub>	X <sub>6</sub>	X <sub>7</sub>					
Ca <sup>2+</sup>	1	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.0018	3.143	0.01	0.04
	2	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.0025	3.143	0.01	0.04
	3	0.03	0.03	0.03	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.0016	3.143	0.01	0.04
	4	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.04	0.03	0.03	0.0029	3.143	0.01	0.04
	5	0.06	0.06	0.06	0.05	0.06	0.06	0.06	0.06	0.0044	3.143	0.02	0.08
	6	0.07	0.06	0.07	0.06	0.07	0.07	0.06	0.07	0.0040	3.143	0.02	0.08
	7	0.06	0.05	0.05	0.05	0.06	0.05	0.05	0.05	0.0037	3.143	0.02	0.08

采用本标准方法测定目标阳离子, 验证实验室的方法检出限为 0.01 mg/L~0.02 mg/L,

测定下限为 0.04 mg/L ~0.08 mg/L。

### 1.3 方法精密度测试数据

验证实验室采用三种（低、中、高）不同浓度空白加标样品，对本方法的精密度进行了测试。数据结果分别汇总于附表 9~附表 13（低浓度）、附表 14~附表 18（中浓度）和附表 19~附表 23（高浓度）。

附表 9 低浓度（0.2mg/L）空白加标样品精密度测试结果汇总表 单位：mg/L

离子名称	实验室编号	平行测定结果						$\bar{x}_i$	$S_i$	$RSD_i\%$
		X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	X <sub>3</sub>	X <sub>4</sub>	X <sub>5</sub>	X <sub>6</sub>			
Na <sup>+</sup>	1	0.18	0.18	0.18	0.18	0.18	0.18	0.18	0.0006	0.4
	2	0.22	0.23	0.23	0.22	0.23	0.22	0.23	0.0030	1.3
	3	0.20	0.19	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.0038	1.9
	4	0.19	0.20	0.19	0.18	0.18	0.18	0.19	0.0062	3.3
	5	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.0026	1.3
	6	0.18	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.0058	3.0
	7	0.21	0.21	0.20	0.21	0.19	0.21	0.21	0.0071	3.5

注：X<sub>i</sub>测定值； $\bar{x}_i$ 平均值；S<sub>i</sub>标准偏差；RSD<sub>i</sub>相对标准偏差。

附表 10 低浓度（0.2mg/L）空白加标样品精密度测试结果汇总表 单位：mg/L

离子名称	实验室编号	平行测定结果						$\bar{x}_i$	$S_i$	$RSD_i\%$
		X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	X <sub>3</sub>	X <sub>4</sub>	X <sub>5</sub>	X <sub>6</sub>			
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	1	0.22	0.22	0.22	0.22	0.22	0.22	0.22	0.0010	0.5
	2	0.21	0.20	0.20	0.19	0.20	0.19	0.20	0.0056	2.8
	3	0.20	0.20	0.20	0.19	0.21	0.20	0.20	0.0052	2.6
	4	0.20	0.21	0.22	0.19	0.19	0.20	0.20	0.0125	6.3
	5	0.19	0.19	0.18	0.20	0.19	0.20	0.19	0.0060	3.1
	6	0.20	0.19	0.19	0.20	0.20	0.20	0.20	0.0024	1.2
	7	0.19	0.18	0.21	0.18	0.19	0.18	0.19	0.0092	4.9

附表 11 低浓度（0.2mg/L）空白加标样品精密度测试结果汇总表 单位：mg/L

离子名称	实验室编号	平行测定结果						$\bar{x}_i$	$S_i$	$RSD_i\%$
		X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	X <sub>3</sub>	X <sub>4</sub>	X <sub>5</sub>	X <sub>6</sub>			
K <sup>+</sup>	1	0.20	0.20	0.20	0.20	0.19	0.19	0.20	0.0014	0.7
	2	0.21	0.22	0.22	0.21	0.22	0.21	0.22	0.0064	3.0
	3	0.21	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.0037	1.8
	4	0.22	0.22	0.21	0.18	0.22	0.22	0.21	0.0156	7.3

	5	0.20	0.20	0.19	0.20	0.20	0.20	0.20	0.0055	2.8
	6	0.19	0.21	0.22	0.21	0.21	0.19	0.21	0.0115	5.6
	7	0.20	0.21	0.20	0.21	0.19	0.20	0.20	0.0058	2.9

附表 12 低浓度 (0.2mg/L) 空白加标样品精密度测试结果汇总表 单位: mg/L

离子名称	实验室编号	平行测定结果						$\bar{x}_i$	$S_i$	RSD <sub>i</sub> %
		X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	X <sub>3</sub>	X <sub>4</sub>	X <sub>5</sub>	X <sub>6</sub>			
Mg <sup>2+</sup>	1	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.0006	0.3
	2	0.21	0.22	0.21	0.22	0.22	0.21	0.22	0.0031	1.5
	3	0.21	0.19	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.0042	2.1
	4	0.20	0.21	0.24	0.20	0.19	0.20	0.21	0.0155	7.6
	5	0.20	0.20	0.21	0.20	0.21	0.21	0.21	0.0059	2.9
	6	0.20	0.21	0.20	0.20	0.20	0.21	0.20	0.0019	0.9
	7	0.19	0.20	0.19	0.18	0.19	0.19	0.19	0.0049	2.6

附表 13 低浓度 (0.2mg/L) 空白加标样品精密度测试结果汇总表 单位: mg/L

离子名称	实验室编号	平行测定结果						$\bar{x}_i$	$S_i$	RSD <sub>i</sub> %
		X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	X <sub>3</sub>	X <sub>4</sub>	X <sub>5</sub>	X <sub>6</sub>			
Ca <sup>2+</sup>	1	0.21	0.21	0.21	0.21	0.21	0.21	0.21	0.0008	0.4
	2	0.18	0.19	0.18	0.19	0.20	0.19	0.19	0.0060	3.2
	3	0.19	0.21	0.20	0.21	0.20	0.20	0.20	0.0062	3.1
	4	0.19	0.20	0.21	0.22	0.22	0.21	0.21	0.0117	5.6
	5	0.20	0.21	0.22	0.19	0.21	0.22	0.21	0.0087	4.2
	6	0.18	0.18	0.20	0.18	0.20	0.20	0.19	0.0096	5.1
	7	0.21	0.22	0.21	0.21	0.20	0.20	0.21	0.0065	3.2

验证实验室采用本方法分析降水中目标阳离子, 精密度数据汇总结果表明, 低浓度 (0.2 mg/L) 空白加标样品测试的标准偏差为 0.0006 mg/L~0.0156 mg/L, 相对标准偏差为 0.3 %~7.6 %。

附表 14 中浓度 (2.0mg/L) 空白加标样品精密度测试结果汇总表 单位: mg/L

离子名称	实验室编号	平行测定结果						$\bar{x}_i$	$S_i$	RSD <sub>i</sub> %
		X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	X <sub>3</sub>	X <sub>4</sub>	X <sub>5</sub>	X <sub>6</sub>			
Na <sup>+</sup>	1	1.97	1.98	1.98	1.98	1.98	1.98	1.98	0.0041	0.2
	2	1.99	2.04	2.01	2.02	1.99	1.98	2.00	0.0232	1.2
	3	2.01	1.98	2.01	2.04	1.95	1.92	1.99	0.0442	2.2
	4	1.94	1.93	1.94	1.91	1.92	1.93	1.93	0.0111	0.6
	5	2.03	2.03	2.02	2.02	2.02	2.03	2.03	0.0038	0.2

	6	2.00	2.00	2.06	2.06	1.98	1.98	2.02	0.0372	1.8
	7	2.08	2.04	2.06	1.98	2.00	2.05	2.04	0.0378	1.9

附表 15 中浓度 (2.0mg/L) 空白加标样品精密度测试结果汇总表 单位: mg/L

离子名称	实验室编号	平行测定结果						$\bar{x}_i$	$S_i$	RSD <sub>i</sub> %
		X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	X <sub>3</sub>	X <sub>4</sub>	X <sub>5</sub>	X <sub>6</sub>			
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	1	2.27	2.26	2.27	2.27	2.27	2.27	2.27	0.0041	0.2
	2	1.97	2.05	1.99	1.99	2.00	1.99	2.00	0.0257	1.3
	3	2.04	2.08	2.02	1.99	1.97	2.01	2.02	0.0387	1.9
	4	2.04	1.99	2.01	1.98	2.03	2.04	2.01	0.0254	1.3
	5	2.07	1.96	1.96	1.96	1.97	1.97	1.98	0.0432	2.2
	6	2.05	2.05	2.02	2.02	2.02	2.02	2.03	0.0155	0.8
	7	2.07	2.01	1.99	2.02	2.05	2.00	2.02	0.0308	1.5

附表 16 中浓度 (2.0mg/L) 空白加标样品精密度测试结果汇总表 单位: mg/L

离子名称	实验室编号	平行测定结果						$\bar{x}_i$	$S_i$	RSD <sub>i</sub> %
		X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	X <sub>3</sub>	X <sub>4</sub>	X <sub>5</sub>	X <sub>6</sub>			
K <sup>+</sup>	1	2.00	2.00	1.99	2.00	2.00	2.00	2.00	0.0041	0.2
	2	2.02	2.08	2.05	2.08	2.04	2.08	2.06	0.0264	1.3
	3	2.02	2.05	2.04	2.01	1.98	2.07	2.03	0.0319	1.6
	4	1.95	2.06	2.02	1.92	2.00	2.02	2.00	0.0523	2.6
	5	2.20	2.03	2.04	2.04	2.04	2.04	2.07	0.0666	3.2
	6	1.99	1.99	1.95	1.95	1.96	1.96	1.97	0.0186	0.9
	7	2.10	2.15	2.09	2.18	2.03	2.15	2.12	0.0543	2.6

附表 17 中浓度 (2.0mg/L) 空白加标样品精密度测试结果汇总表 单位: mg/L

离子名称	实验室编号	平行测定结果						$\bar{x}_i$	$S_i$	RSD <sub>i</sub> %
		X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	X <sub>3</sub>	X <sub>4</sub>	X <sub>5</sub>	X <sub>6</sub>			
Mg <sup>2+</sup>	1	1.98	1.99	1.99	1.99	1.99	1.99	1.99	0.0041	0.2
	2	2.06	2.09	2.03	2.01	2.00	2.01	2.03	0.0363	1.8
	3	1.98	2.07	1.96	2.03	2.05	1.94	2.01	0.0524	2.6
	4	1.99	1.95	1.94	1.93	1.77	1.93	1.92	0.0762	4.0
	5	2.13	2.13	2.13	2.13	2.13	2.12	2.13	0.0046	0.2
	6	1.97	1.96	1.98	1.98	1.98	1.99	1.98	0.0103	0.5
	7	2.00	1.93	1.99	2.03	2.08	1.92	1.99	0.0605	3.0

附表 18 中浓度 (2.0mg/L) 空白加标样品精密度测试结果汇总表 单位: mg/L

离子名称	实验室编号	平行测定结果						$\bar{x}_i$	$S_i$	RSD <sub>i</sub> %
		X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	X <sub>3</sub>	X <sub>4</sub>	X <sub>5</sub>	X <sub>6</sub>			
Ca <sup>2+</sup>	1	1.96	1.97	1.97	1.97	1.97	1.97	1.97	0.0041	0.2
	2	2.09	2.24	2.04	1.98	2.05	1.97	2.06	0.0985	4.8

	3	2.09	1.95	1.97	2.06	2.02	1.95	2.01	0.0596	3.0
	4	2.04	2.01	2.00	2.03	1.98	2.04	2.02	0.0248	1.2
	5	2.41	2.39	2.42	2.38	2.39	2.26	2.38	0.0581	2.4
	6	2.02	2.02	2.00	2.02	1.99	2.02	2.01	0.0133	0.7
	7	2.14	2.09	2.2	2.18	2.05	1.99	2.11	0.0804	3.8

验证实验室采用本方法分析降水中目标阳离子，精密度数据汇总结果表明，中浓度（2.0 mg/L）空白加标样品测试的标准偏差为 0.0038 mg/L~0.0985 mg/L，相对标准偏差为 0.2%~4.8%。

附表 19 高浓度（10.0mg/L）空白加标样品精密度测试结果汇总表 单位：mg/L

离子名称	实验室编号	平行测定结果						$\bar{x}_i$	$S_i$	RSD <sub>i</sub> %
		X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	X <sub>3</sub>	X <sub>4</sub>	X <sub>5</sub>	X <sub>6</sub>			
Na <sup>+</sup>	1	9.98	9.97	9.98	9.97	9.94	9.98	9.97	0.0155	0.2
	2	10.3	10.2	10.3	10.3	10.4	10.6	10.4	0.1372	1.3
	3	10.7	10.7	10.7	10.7	10.7	10.7	10.7	0.0000	0.0
	4	10.0	10.1	10.0	10.0	10.1	10.2	10.1	0.0868	0.9
	5	10.1	10.1	10.1	10.1	10.1	10.1	10.1	0.0000	0.0
	6	10.1	10.0	10.0	10.0	10.1	10.0	10.0	0.0516	0.5
	7	10.1	10.4	10.3	10.1	10.5	10.1	10.3	0.1761	1.7

附表 20 高浓度（10.0mg/L）空白加标样品精密度测试结果汇总表 单位：mg/L

离子名称	实验室编号	平行测定结果						$\bar{x}_i$	$S_i$	RSD <sub>i</sub> %
		X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	X <sub>3</sub>	X <sub>4</sub>	X <sub>5</sub>	X <sub>6</sub>			
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	1	10.9	10.8	10.9	10.9	10.8	10.9	10.9	0.0516	0.5
	2	10.0	9.94	9.96	9.99	10.2	10.4	10.1	0.1587	1.6
	3	10.4	10.4	10.4	10.4	10.4	10.4	10.4	0.0000	0.0
	4	10.0	10.2	10.0	10.0	10.2	10.2	10.1	0.0842	0.8
	5	10.2	10.1	10.1	10.1	10.1	10.1	10.1	0.0408	0.4
	6	9.92	9.97	9.86	9.91	10.0	9.88	9.92	0.0532	0.5
	7	10.2	10.1	10.5	10.1	10.0	9.98	10.1	0.1904	1.9

附表 21 高浓度（10.0mg/L）空白加标样品精密度测试结果汇总表 单位：mg/L

离子名称	实验室编号	平行测定结果						$\bar{x}_i$	$S_i$	RSD <sub>i</sub> %
		X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	X <sub>3</sub>	X <sub>4</sub>	X <sub>5</sub>	X <sub>6</sub>			
K <sup>+</sup>	1	10.0	9.98	9.99	9.98	9.95	9.98	9.98	0.0167	0.2
	2	10.0	9.98	9.98	10.0	10.1	10.3	10.1	0.1390	1.4
	3	10.5	10.5	10.5	10.5	10.6	10.6	10.5	0.0516	0.5
	4	10.0	10.2	10.0	9.90	10.2	10.1	10.1	0.1059	1.1
	5	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	0.0000	0.0

	6	10.1	10.0	10.0	10.0	10.1	10.0	10.0	0.0516	0.5
	7	10.0	9.97	10.2	9.98	10.4	10.3	10.1	0.1849	1.8

附表 22 高浓度 (10.0mg/L) 空白加标样品精密度测试结果汇总表 单位: mg/L

离子名称	实验室编号	平行测定结果						$\bar{x}_i$	$S_i$	RSD <sub>i</sub> %
		X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	X <sub>3</sub>	X <sub>4</sub>	X <sub>5</sub>	X <sub>6</sub>			
Mg <sup>2+</sup>	1	9.97	9.96	9.98	9.97	9.94	9.97	9.96	0.0138	0.2
	2	9.77	9.66	9.65	9.68	9.79	10.0	9.75	0.1164	1.2
	3	10.2	10.2	10.2	10.2	10.2	10.2	10.2	0.0000	0.0
	4	10.0	10.1	9.93	10.0	10.1	10.1	10.1	0.0863	0.9
	5	9.98	9.99	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	0.0097	0.1
	6	9.99	9.97	10.0	10.0	9.99	10.0	10.0	0.0117	0.1
	7	9.98	9.99	10.1	10.3	10.0	9.96	10.1	0.1296	1.3

附表 23 高浓度 (10.0mg/L) 空白加标样品精密度测试结果汇总表 单位: mg/L

离子名称	实验室编号	平行测定结果						$\bar{x}_i$	$S_i$	RSD <sub>i</sub> %
		X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	X <sub>3</sub>	X <sub>4</sub>	X <sub>5</sub>	X <sub>6</sub>			
Ca <sup>2+</sup>	1	9.91	9.90	9.92	9.91	9.88	9.91	9.91	0.0138	0.2
	2	9.63	9.61	9.51	9.55	9.68	9.86	9.64	0.1230	1.3
	3	9.82	9.78	9.79	9.85	9.86	9.86	9.83	0.0356	0.4
	4	10.0	10.0	9.89	9.90	10.1	10.2	10.0	0.1176	1.2
	5	9.94	9.93	9.96	9.94	9.96	9.96	9.95	0.0131	0.1
	6	9.96	9.91	9.97	9.86	9.83	9.90	9.91	0.0547	0.6
	7	9.94	10.3	9.98	10.4	9.96	9.99	10.1	0.2008	2.0

验证实验室采用本方法分析降水中目标阳离子, 精密度数据汇总结果表明, 高浓度 (10 mg/L) 空白加标样品测试的标准偏差为 0.0000 mg/L~0.1904 mg/L, 相对标准偏差为 0.0 %~2.0 %。

#### 1.4 方法准确度测试数据

方法准确度的测试, 包括对有证标准物质和实际降水样品加标测定两种方式。其中, 有证标准物质测试的准确度数据汇总见附表 24~附表 28。实际降水样品加标测定的准确度数据汇总见附表 29~附表 58。

验证实验室采用本方法分析目标阳离子的有证标准物质, 准确度数据汇总结果表明, 各目标离子测定的相对误差在-3.8%~4.6%。

附表 24 有证标准物质 (202819) 准确度测试结果汇总表 单位: mg/L

离子名	实验	平行测定结果	$\bar{x}_i$	$\mu_a$	RE <sub>i</sub> %
-----	----	--------	-------------	---------	-------------------

称	室号	X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	X <sub>3</sub>	X <sub>4</sub>	X <sub>5</sub>	X <sub>6</sub>			
Na <sup>+</sup>	1	1.28	1.29	1.29	1.29	1.29	1.29	1.29	1.30	-0.8
	2	1.32	1.31	1.30	1.29	1.30	1.32	1.31	1.30	0.8
	3	1.31	1.29	1.33	1.32	1.35	1.29	1.32	1.30	1.5
	4	1.30	1.31	1.31	1.30	1.31	1.31	1.31	1.30	0.8
	5	1.31	1.31	1.31	1.31	1.31	1.30	1.31	1.30	0.8
	6	1.30	1.31	1.30	1.30	1.30	1.30	1.30	1.30	0.0
	7	1.32	1.27	1.24	1.36	1.30	1.25	1.29	1.30	-0.8

注：X<sub>i</sub>测定值； $\bar{x}_i$ 平均值； $\mu_a$ 标准值（mg/L）；RE<sub>i</sub>相对误差（%）。

附表 25 有证标准物质（200582）准确度测试结果汇总表 单位：mg/L

离子名称	实验室号	平行测定结果						$\bar{x}_i$	$\mu_a$	RE <sub>i</sub> %
		X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	X <sub>3</sub>	X <sub>4</sub>	X <sub>5</sub>	X <sub>6</sub>			
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> (以 N 计)	1	2.98	2.98	2.99	3.00	3.01	3.01	2.99	2.92	2.4
	2	2.98	2.95	2.87	2.89	2.88	2.91	2.91	2.92	-0.3
	3	2.94	2.98	3.02	2.94	2.95	2.98	2.97	2.92	1.7
	4	2.95	2.97	2.96	2.95	2.97	2.96	2.96	2.92	1.4
	5	2.88	2.88	2.90	2.84	2.92	2.91	2.89	2.92	-1.0
	6	2.89	2.90	2.91	2.88	2.92	2.90	2.90	2.92	-0.7
	7	2.91	3.03	2.98	3.01	2.92	2.95	2.97	2.92	1.7

附表 26 有证标准物质（202713）准确度测试结果汇总表 单位：mg/L

离子名称	实验室号	平行测定结果						$\bar{x}_i$	$\mu_a$	RE <sub>i</sub> %
		X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	X <sub>3</sub>	X <sub>4</sub>	X <sub>5</sub>	X <sub>6</sub>			
K <sup>+</sup>	1	2.01	2.01	2.01	2.01	2.00	2.01	2.01	1.97	2.0
	2	2.05	2.04	2.01	2.02	2.02	1.98	2.02	1.97	2.5
	3	1.99	2.01	2.06	2.03	2.03	2.06	2.03	1.97	3.0
	4	1.97	1.99	2.00	1.99	1.97	1.97	1.98	1.97	0.5
	5	1.94	1.94	1.95	1.94	1.95	1.95	1.94	1.97	-1.5
	6	1.95	1.95	1.94	1.95	1.96	1.94	1.95	1.97	-1.0
	7	1.95	1.89	1.99	2.01	2.03	2.05	1.99	1.97	1.0

附表 27 有证标准物质（203013）准确度测试结果汇总表 单位：mg/L

离子名称	实验室号	平行测定结果						$\bar{x}_i$	$\mu_a$	RE <sub>i</sub> %
		X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	X <sub>3</sub>	X <sub>4</sub>	X <sub>5</sub>	X <sub>6</sub>			
Mg <sup>2+</sup>	1	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.153	-2.0
	2	0.15	0.14	0.15	0.14	0.15	0.15	0.15	0.153	-2.0
	3	0.16	0.14	0.14	0.14	0.16	0.15	0.15	0.153	-2.0
	4	0.16	0.15	0.16	0.14	0.15	0.14	0.15	0.153	-2.0
	5	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.153	-2.0

	6	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.153	-2.0
	7	0.15	0.16	0.15	0.16	0.16	0.15	0.16	0.153	4.6

附表 28 有证标准物质（202915）准确度测试结果汇总表 单位：mg/L

离子名称	实验室号	平行测定结果						$\bar{x}_i$	$\mu_a$	RE <sub>i</sub> %
		X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	X <sub>3</sub>	X <sub>4</sub>	X <sub>5</sub>	X <sub>6</sub>			
Ca <sup>2+</sup>	1	1.61	1.61	1.61	1.61	1.61	1.60	1.61	1.56	3.2
	2	1.56	1.57	1.57	1.62	1.54	1.58	1.57	1.56	0.6
	3	1.49	1.47	1.48	1.46	1.54	1.53	1.50	1.56	-3.8
	4	1.56	1.54	1.55	1.55	1.53	1.54	1.55	1.56	-0.6
	5	1.58	1.59	1.63	1.62	1.58	1.58	1.60	1.56	2.6
	6	1.59	1.58	1.58	1.61	1.60	1.58	1.59	1.56	1.9
	7	1.51	1.52	1.49	1.63	1.52	1.48	1.53	1.56	-1.9

验证实验室采用本方法进行实际样品加标测试，雨水样品加标回收率在 85.0 %~128 %，雪水样品加标回收率在 83.5 %~122 %。

附表 29 实际降水样品（雨水）加标准准确度测试结果汇总表 单位：mg/L

离子名称	实验室编号		平行测定结果						$\bar{x}_i$ 或 $y_i$	$\lambda$	Pi (%)
			X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	X <sub>3</sub>	X <sub>4</sub>	X <sub>5</sub>	X <sub>6</sub>			
Na <sup>+</sup>	1	x	0.17	0.17	0.17	0.17	0.17	0.17	0.17	0.20	112
		y	0.40	0.40	0.40	0.40	0.40	0.40	0.40		
	2	x	1.63	1.58	1.61	1.62	1.62	1.62	1.61	0.20	115
		y	1.84	1.84	1.84	1.84	1.83	1.83	1.84		
	3	x	0.83	0.80	0.81	0.80	0.82	0.81	0.81	0.20	104
		y	1.01	1.01	1.02	1.02	1.02	1.01	1.02		
	4-1	x	0.33	0.34	0.34	0.34	0.33	0.33	0.33	0.20	121
		y	0.58	0.57	0.57	0.58	0.58	0.58	0.58		
	4-2	x	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.20	112
		y	0.24	0.24	0.24	0.25	0.24	0.24	0.24		
	5-1	x	0.17	0.17	0.18	0.18	0.19	0.19	0.18	0.20	103
		y	0.41	0.41	0.37	0.37	0.37	0.37	0.38		
	5-2	x	0.73	0.73	0.75	0.76	0.73	0.74	0.74	0.20	98.4
		y	0.93	0.93	0.93	0.95	0.93	0.97	0.94		
	6	x	0.70	0.70	0.67	0.67	0.73	0.74	0.70	0.20	109
		y	0.92	0.91	0.93	0.87	0.90	0.90	0.91		
	7-1	x	0.31	0.31	0.31	0.31	0.31	0.31	0.31	0.20	102
		y	0.51	0.51	0.51	0.51	0.51	0.51	0.51		
7-2	x	2.95	2.97	2.97	2.87	2.95	2.97	2.95	0.20	105	
	y	3.13	3.16	3.20	3.19	3.12	3.16	3.16			

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

附表 30 实际降水样品（雨水）加标准确度测试结果汇总表 单位：mg/L

离子名称	实验室编号		平行测定结果						$\bar{x}_i$ 或 $y_i$	$\lambda$	Pi (%)
			X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	X <sub>3</sub>	X <sub>4</sub>	X <sub>5</sub>	X <sub>6</sub>			
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	1	x	2.34	2.34	2.34	2.34	2.33	2.34	2.34	0.20	86.2
		y	2.52	2.51	2.53	2.49	2.53	2.49	2.51		
	2	x	1.79	1.71	1.68	1.68	1.72	1.72	1.72	0.20	95.0
		y	1.95	1.95	1.90	1.91	1.91	1.94	1.91		
	3	x	2.10	2.11	2.11	2.10	2.10	2.09	2.10	0.20	110
		y	2.33	2.32	2.32	2.31	2.32	2.32	2.32		
	4-1	x	0.99	1.00	0.99	1.01	1.01	1.00	1.00	0.20	127
		y	1.24	1.24	1.23	1.27	1.27	1.26	1.25		
	4-2	x	0.38	0.38	0.38	0.39	0.37	0.37	0.38	0.20	128
		y	0.68	0.68	0.68	0.59	0.59	0.59	0.63		
	5-1	x	0.84	0.84	0.84	0.85	0.86	0.86	0.85	0.20	107
		y	1.05	1.07	1.06	1.06	1.06	1.07	1.06		
	5-2	x	2.23	2.23	2.24	2.24	2.24	2.25	2.24	0.20	102
		y	2.41	2.41	2.40	2.49	2.40	2.55	2.44		
	6	x	1.10	1.09	1.11	1.1	1.09	1.08	1.09	0.20	102
		y	1.28	1.28	1.22	1.28	1.30	1.30	1.28		
	7-1	x	1.84	1.84	1.87	1.86	1.87	1.85	1.86	0.20	90.0
		y	2.05	2.02	2.03	2.03	2.06	2.02	2.04		
7-2	x	4.66	4.65	4.66	4.63	4.65	4.65	4.64	0.20	90.0	
	y	4.83	4.82	4.85	4.81	4.81	4.82	4.82			

附表 31 实际降水样品（雨水）加标准确度测试结果汇总表 单位：mg/L

离子名称	实验室编号		平行测定结果						$\bar{x}_i$ 或 $y_i$	$\lambda$	Pi (%)
			X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	X <sub>3</sub>	X <sub>4</sub>	X <sub>5</sub>	X <sub>6</sub>			
K <sup>+</sup>	1	x	0.16	0.16	0.16	0.16	0.16	0.17	0.16	0.20	109
		y	0.38	0.37	0.39	0.37	0.37	0.38	0.38		
	2	x	1.35	1.23	1.26	1.25	1.28	1.27	1.27	0.20	90.0
		y	1.46	1.45	1.45	1.46	1.45	1.45	1.45		
	3	x	0.18	0.17	0.17	0.14	0.18	0.19	0.17	0.20	104
		y	0.39	0.37	0.37	0.38	0.40	0.38	0.38		
	4-1	x	0.07	0.08	0.08	0.09	0.09	0.09	0.08	0.20	109
		y	0.30	0.30	0.30	0.30	0.31	0.31	0.30		
	4-2	x	0.01	0.02	0.02	0.01	0.02	0.01	0.01	0.20	123
		y	0.28	0.25	0.26	0.24	0.29	0.23	0.26		
	5-1	x	0.08	0.08	0.08	0.09	0.10	0.10	0.09	0.20	103
		y	0.35	0.35	0.26	0.27	0.27	0.26	0.29		
	5-2	x	0.17	0.16	0.19	0.18	0.16	0.18	0.17	0.20	111
		y	0.39	0.39	0.38	0.41	0.39	0.42	0.39		

	6	x	0.19	0.19	0.19	0.19	0.20	0.20	0.19	0.20	105
		y	0.40	0.40	0.41	0.39	0.40	0.40	0.40		
	7-1	x	0.34	0.34	0.34	0.34	0.35	0.34	0.34	0.20	98.5
		y	0.54	0.54	0.54	0.54	0.54	0.54	0.54		
	7-2	x	0.62	0.63	0.63	0.62	0.63	0.62	0.63	0.20	101
		y	0.82	0.83	0.83	0.83	0.83	0.82	0.83		

附表 32 实际降水样品（雨水）加标准确度测试结果汇总表 单位：mg/L

离子名称	实验室编号		平行测定结果						$\bar{x}_i$ 或 $y_i$	$\lambda$	Pi (%)
			X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	X <sub>3</sub>	X <sub>4</sub>	X <sub>5</sub>	X <sub>6</sub>			
Mg <sup>2+</sup>	1	x	0.12	0.12	0.12	0.12	0.12	0.12	0.12	0.20	98.7
		y	0.31	0.32	0.32	0.32	0.32	0.32	0.32		
	2	x	0.51	0.57	0.54	0.53	0.52	0.52	0.53	0.20	109
		y	0.76	0.75	0.73	0.75	0.76	0.75	0.75		
	3	x	1.06	1.06	1.05	1.04	1.04	1.06	1.05	0.20	105
		y	1.26	1.26	1.26	1.25	1.25	1.25	1.26		
	4-1	x	0.12	0.13	0.12	0.12	0.12	0.12	0.12	0.20	105
		y	0.32	0.32	0.32	0.34	0.35	0.33	0.33		
	4-2	x	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.20	112
		y	0.22	0.23	0.24	0.22	0.23	0.22	0.22		
	5-1	x	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.20	105
		y	0.26	0.25	0.26	0.25	0.23	0.24	0.25		
	5-2	x	0.10	0.11	0.11	0.11	0.10	0.10	0.11	0.20	102
		y	0.31	0.31	0.31	0.32	0.32	0.30	0.31		
	6	x	0.07	0.07	0.07	0.07	0.07	0.07	0.07	0.20	101
		y	0.28	0.27	0.27	0.27	0.27	0.27	0.27		
	7-1	x	0.12	0.12	0.12	0.12	0.12	0.12	0.12	0.20	103
		y	0.33	0.32	0.32	0.32	0.32	0.33	0.32		
7-2	x	0.38	0.39	0.38	0.38	0.39	0.38	0.38	0.20	102	
	y	0.59	0.58	0.59	0.59	0.59	0.59	0.59			

附表 33 实际降水样品（雨水）加标准确度测试结果汇总表 单位：mg/L

离子名称	实验室编号		平行测定结果						$\bar{x}_i$ 或 $y_i$	$\lambda$	Pi (%)
			X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	X <sub>3</sub>	X <sub>4</sub>	X <sub>5</sub>	X <sub>6</sub>			
Ca <sup>2+</sup>	1	x	0.77	0.77	0.77	0.77	0.77	0.77	0.77	0.20	92.4
		y	0.95	0.95	0.95	0.95	0.95	0.95	0.95		
	2	x	1.55	1.95	2.03	2.04	2.05	2.05	1.94	0.20	85.0
		y	2.11	2.10	2.11	2.10	2.12	2.13	2.11		
	3	x	4.62	4.60	4.58	4.62	4.64	4.62	4.61	0.20	90.0
		y	4.87	4.79	4.77	4.76	4.77	4.80	4.79		
	4-1	x	0.88	0.88	0.90	0.86	0.87	0.83	0.87	0.20	102
		y	1.06	1.10	1.07	1.10	1.08	1.02	1.07		

	4-2	x	0.23	0.23	0.24	0.17	0.17	0.20	0.21	0.20	114	
		y	0.45	0.48	0.41	0.44	0.44	0.38	0.43			
	5-1	x	0.60	0.60	0.60	0.60	0.60	0.60	0.60	0.59	0.20	114
		y	0.85	0.82	0.83	0.84	0.84	0.75	0.82			
	5-2	x	0.63	0.64	0.74	0.75	0.69	0.69	0.69	0.69	0.20	99.3
		y	0.85	0.83	0.81	0.88	0.94	1.02	0.89			
	6	x	1.82	1.81	1.85	1.74	1.75	1.75	1.79	1.79	0.20	102
		y	2.00	2.00	1.84	1.92	1.98	1.98	1.95			
	7-1	x	2.36	2.34	2.33	2.33	2.33	2.36	2.34	2.34	0.20	110
		y	2.55	2.58	2.57	2.57	2.57	2.55	2.56			
	7-2	x	1.48	1.47	1.48	1.41	1.41	1.47	1.45	1.45	0.20	105
		y	1.68	1.65	1.67	1.71	1.65	1.68	1.67			

附表 34 实际降水样品（雨水）加标准确度测试结果汇总表 单位：mg/L

离子名称	实验室编号		平行测定结果						$\bar{x}_i$ 或 $y_i$	$\lambda$	Pi (%)
			X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	X <sub>3</sub>	X <sub>4</sub>	X <sub>5</sub>	X <sub>6</sub>			
Na <sup>+</sup>	1	x	0.17	0.17	0.17	0.17	0.17	0.17	0.17	2.00	100
		y	2.19	2.18	2.18	2.17	2.18	2.18	2.18		
	2	x	1.63	1.58	1.61	1.62	1.62	1.62	1.61	2.00	106
		y	3.71	3.73	3.75	3.73	3.73	3.73	3.73		
	3	x	0.83	0.80	0.81	0.80	0.82	0.81	0.81	2.00	106
		y	2.98	2.92	2.93	2.92	2.92	2.92	2.93		
	4-1	x	0.33	0.34	0.34	0.34	0.33	0.33	0.33	2.00	108
		y	2.50	2.48	2.49	2.50	2.50	2.50	2.50		
	4-2	x	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	2.00	104
		y	2.11	2.08	2.10	2.09	2.09	2.08	2.09		
	5-1	x	0.17	0.17	0.18	0.18	0.19	0.19	0.18	2.00	103
		y	2.22	2.22	2.24	2.24	2.23	2.23	2.23		
	5-2	x	0.73	0.73	0.75	0.76	0.73	0.74	0.74	2.00	103
		y	2.80	2.82	2.78	2.79	2.80	2.80	2.80		
	6	x	0.70	0.70	0.67	0.67	0.73	0.74	0.70	2.00	109
		y	2.83	2.83	2.80	2.81	3.07	2.89	2.87		
	7-1	x	0.34	0.34	0.34	0.34	0.34	0.34	0.34	2.00	96.2
		y	2.22	2.22	2.24	2.24	2.23	2.23	2.23		
7-2	x	2.95	2.97	2.97	2.87	2.95	2.97	2.95	2.00	99.0	
	y	4.91	4.95	4.97	4.92	4.91	4.92	4.93			

附表 35 实际降水样品（雨水）加标准确度测试结果汇总表 单位：mg/L

离子名称	实验室编号		平行测定结果						$\bar{x}_i$ 或 $y_i$	$\lambda$	Pi (%)
			X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	X <sub>3</sub>	X <sub>4</sub>	X <sub>5</sub>	X <sub>6</sub>			
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	1	x	2.34	2.34	2.34	2.34	2.33	2.34	2.34	2.00	95.2
		y	4.25	4.25	4.24	4.24	4.23	4.25	4.24		

2	x	1.79	1.71	1.68	1.68	1.72	1.72	1.72	2.00	89.0
	y	3.48	3.50	3.52	3.50	3.50	3.50	3.50		
3	x	2.10	2.11	2.11	2.10	2.10	2.09	2.10	2.00	103
	y	4.20	4.15	4.16	4.16	4.15	4.14	4.16		
4-1	x	0.99	1.00	0.99	1.01	1.0	1.00	1.00	2.00	108
	y	3.12	3.09	3.20	3.20	3.21	3.08	3.15		
4-2	x	0.38	0.38	0.38	0.39	0.37	0.37	0.38	2.00	105
	y	2.46	2.47	2.44	2.50	2.47	2.47	2.47		
5-1	x	0.84	0.84	0.84	0.85	0.86	0.86	0.85	2.00	104
	y	2.93	2.92	2.93	2.92	2.92	2.92	2.92		
5-2	x	2.23	2.23	2.24	2.24	2.24	2.25	2.24	2.00	117
	y	4.56	4.58	4.56	4.60	4.59	4.59	4.58		
6	x	1.10	1.09	1.11	1.1	1.09	1.08	1.09	2.00	106
	y	3.20	3.19	3.16	3.16	3.25	3.21	3.20		
7-1	x	1.84	1.84	1.87	1.86	1.87	1.85	1.86	2.00	103
	y	3.93	3.92	3.93	3.92	3.92	3.92	3.92		
7-2	x	4.66	4.65	4.66	4.63	4.65	4.65	4.64	2.00	101
	y	6.64	6.65	6.67	6.69	6.66	6.65	6.66		

附表 36 实际降水样品（雨水）加标准确度测试结果汇总表 单位：mg/L

离子名称	实验室编号	平行测定结果						$\bar{x}_i$ 或 $y_i$	$\lambda$	Pi (%)	
		X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	X <sub>3</sub>	X <sub>4</sub>	X <sub>5</sub>	X <sub>6</sub>				
K <sup>+</sup>	1	x	0.16	0.16	0.16	0.16	0.16	0.17	0.16	2.00	100
		y	2.17	2.17	2.17	2.15	2.16	2.17	2.17		
	2	x	1.35	1.23	1.26	1.25	1.28	1.27	1.27	2.00	100
		y	3.31	3.30	3.31	3.30	3.24	3.23	3.28		
	3	x	0.18	0.17	0.17	0.14	0.18	0.19	0.17	2.00	107
		y	2.38	2.28	2.31	2.29	2.29	2.30	2.31		
	4-1	x	0.07	0.08	0.08	0.09	0.09	0.09	0.08	2.00	105
		y	2.20	2.15	2.17	2.17	2.19	2.19	2.18		
	4-2	x	0.01	0.02	0.02	0.01	0.02	0.01	0.01	2.00	106
		y	2.16	2.18	2.14	2.09	2.11	2.18	2.14		
	5-1	x	0.08	0.08	0.08	0.09	0.10	0.10	0.09	2.00	112
		y	2.32	2.30	2.35	2.32	2.32	2.31	2.32		
	5-2	x	0.17	0.16	0.19	0.18	0.16	0.18	0.17	2.00	104
		y	2.23	2.26	2.23	2.23	2.25	2.25	2.24		
	6	x	0.19	0.19	0.19	0.19	0.20	0.20	0.19	2.00	105
		y	2.31	2.32	2.27	2.22	2.39	2.25	2.29		
	7-1	x	0.34	0.34	0.34	0.34	0.35	0.34	0.34	2.00	98.8
		y	2.32	2.30	2.35	2.32	2.32	2.31	2.32		
7-2	x	0.62	0.63	0.63	0.62	0.63	0.62	0.63	2.00	101	
	y	2.67	2.65	2.65	2.65	2.62	2.63	2.65			

附表 37 实际降水样品（雨水）加标准确度测试结果汇总表 单位：mg/L

离子名称	实验室编号		平行测定结果						$\bar{x}_i$ 或 $y_i$	$\lambda$	Pi (%)
			X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	X <sub>3</sub>	X <sub>4</sub>	X <sub>5</sub>	X <sub>6</sub>			
Mg <sup>2+</sup>	1	x	0.12	0.12	0.12	0.12	0.12	0.12	0.12	2.00	99.1
		y	2.10	2.10	2.10	2.11	2.09	2.10	2.10		
	2	x	0.51	0.57	0.54	0.53	0.52	0.52	0.53	2.00	94.0
		y	2.28	2.41	2.44	2.44	2.45	2.46	2.41		
	3	x	1.06	1.06	1.05	1.04	1.04	1.06	1.05	2.00	105
		y	3.17	3.14	3.15	3.13	3.14	3.15	3.15		
	4-1	x	0.12	0.13	0.12	0.12	0.11	0.12	0.12	2.00	106
		y	2.23	2.24	2.25	2.27	2.23	2.24	2.24		
	4-2	x	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	2.00	104
		y	2.08	2.12	2.14	2.09	2.05	2.03	2.09		
	5-1	x	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	2.00	104
		y	2.12	2.11	2.14	2.12	2.13	2.12	2.12		
	5-2	x	0.10	0.11	0.11	0.11	0.10	0.10	0.11	2.00	106
		y	2.22	2.23	2.21	2.22	2.22	2.22	2.22		
	6	x	0.07	0.07	0.07	0.07	0.07	0.07	0.07	2.00	106
		y	2.20	2.20	2.16	2.14	2.17	2.21	2.18		
	7-1	x	0.12	0.12	0.12	0.12	0.12	0.12	0.12	2.00	100
		y	2.12	2.11	2.14	2.12	2.13	2.12	2.12		
7-2	x	0.38	0.39	0.38	0.38	0.39	0.38	0.38	2.00	102	
	y	2.41	2.39	2.43	2.44	2.42	2.41	2.42			

附表 38 实际降水样品（雨水）加标准确度测试结果汇总表 单位：mg/L

离子名称	实验室编号		平行测定结果						$\bar{x}_i$ 或 $y_i$	$\lambda$	Pi (%)
			X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	X <sub>3</sub>	X <sub>4</sub>	X <sub>5</sub>	X <sub>6</sub>			
Ca <sup>2+</sup>	1	x	0.77	0.77	0.77	0.77	0.76	0.77	0.77	2.00	96.9
		y	2.71	2.71	2.71	2.71	2.69	2.70	2.70		
	2	x	7.98	9.95	10.3	10.4	10.4	10.5	9.93	2.00	114
		y	12.0	12.3	12.3	12.2	12.2	12.2	12.2		
	3	x	4.62	4.60	4.58	4.62	4.64	4.62	4.61	2.00	95.0
		y	6.57	6.55	6.48	6.48	6.45	6.50	6.51		
	4-1	x	0.88	0.88	0.90	0.86	0.87	0.83	0.87	2.00	95.8
		y	2.80	2.76	2.72	2.79	2.86	2.78	2.79		
	4-2	x	0.23	0.23	0.24	0.17	0.17	0.20	0.21	2.00	99.3
		y	2.15	2.21	2.17	2.21	2.25	2.17	2.19		
	5-1	x	0.60	0.60	0.59	0.59	0.59	0.60	0.59	2.00	105
		y	2.65	2.65	2.71	2.67	2.73	2.72	2.69		
	5-2	x	0.63	0.64	0.74	0.75	0.69	0.69	0.69	2.00	106
		y	2.84	2.87	2.74	2.76	2.83	2.83	2.81		
	6	x	1.82	1.81	1.85	1.74	1.75	1.75	1.79	2.00	106

		y	3.86	3.86	3.91	3.86	3.93	3.83	3.88		
	7-1	x	2.36	2.34	2.33	2.33	2.33	2.36	2.34	2.00	102
		y	4.38	4.41	4.35	4.30	4.36	4.40	4.37		
	7-2	x	1.48	1.47	1.48	1.41	1.41	1.47	1.45	2.00	101
		y	3.46	3.48	3.45	3.51	3.47	3.43	3.47		

附表 39 实际降水样品（雨水）加标准准确度测试结果汇总表 单位：mg/L

离子名称	实验室编号		平行测定结果						$\bar{x}_i$ 或 $y_i$	$\lambda$	Pi (%)
			X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	X <sub>3</sub>	X <sub>4</sub>	X <sub>5</sub>	X <sub>6</sub>			
Na <sup>+</sup>	1	x	0.17	0.17	0.17	0.17	0.17	0.17	0.17	10.0	102
		y	10.3	10.3	10.3	10.3	10.33	10.3	10.3		
	2	x	1.63	1.58	1.61	1.62	1.62	1.62	1.61	10.0	99.9
		y	11.6	11.5	11.8	11.7	11.7	11.1	11.6		
	3	x	0.83	0.80	0.81	0.80	0.82	0.81	0.81	10.0	104
		y	11.2	11.3	11.2	11.2	11.2	11.2	11.2		
	4-1	x	0.33	0.34	0.34	0.34	0.33	0.33	0.33	10.0	106
		y	11.0	11.0	11.0	10.9	10.9	10.9	10.9		
	4-2	x	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	10.0	101
		y	10.0	10.1	10.2	10.1	10.1	10.2	10.1		
	5-1	x	0.17	0.17	0.18	0.18	0.19	0.19	0.18	10.0	101
		y	10.3	10.3	10.3	10.3	10.3	10.3	10.3		
	5-2	x	0.73	0.73	0.75	0.76	0.73	0.74	0.74	10.0	102
		y	10.8	10.9	10.9	10.9	10.9	10.9	10.9		
	6	x	0.70	0.70	0.67	0.67	0.73	0.74	0.70	10.0	102
		y	10.9	11.0	11.0	11.1	10.8	10.8	10.9		
	7-1	x	0.31	0.31	0.31	0.31	0.31	0.31	0.31	10.0	101
		y	10.3	10.0	10.6	10.7	10.2	10.3	10.4		
7-2	x	2.95	2.97	2.97	2.87	2.95	2.97	2.95	10.0	102	
	y	13.2	13.1	12.9	13.4	13.3	13.1	13.2			

附表 40 实际降水样品（雨水）加标准准确度测试结果汇总表 单位：mg/L

离子名称	实验室编号		平行测定结果						$\bar{x}_i$ 或 $y_i$	$\lambda$	Pi (%)
			X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	X <sub>3</sub>	X <sub>4</sub>	X <sub>5</sub>	X <sub>6</sub>			
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	1	x	2.34	2.34	2.34	2.34	2.33	2.34	2.34	10.0	98.5
		y	12.2	12.2	12.2	12.2	12.2	12.2	12.2		
	2	x	1.79	1.71	1.68	1.68	1.72	1.72	1.72	10.0	94.0
		y	11.3	11.3	11.5	11.4	11.4	11.4	11.4		
	3	x	2.10	2.11	2.11	2.10	2.10	2.09	2.10	10.0	103
		y	12.4	12.4	12.4	12.4	12.4	12.4	12.4		
	4-1	x	0.99	1.00	0.99	1.01	1.01	1.00	1.00	10.0	106
		y	11.6	11.6	11.6	11.6	11.6	11.6	11.6		
	4-2	x	0.38	0.38	0.38	0.39	0.37	0.37	0.38	10.0	102

		y	10.6	10.7	10.6	10.4	10.7	10.6	10.6		
	5-1	x	0.84	0.84	0.84	0.85	0.86	0.86	0.85	10.0	101
		y	11.0	10.9	10.9	10.8	10.9	10.9	10.9		
	5-2	x	2.23	2.23	2.24	2.24	2.24	2.25	2.24	10.0	101
		y	12.4	12.4	12.4	12.4	12.3	12.4	12.4		
	6	x	1.10	1.09	1.11	1.1	1.09	1.08	1.09	10.0	103
		y	11.5	11.3	11.3	11.2	11.4	11.3	11.3		
	7-1	x	1.84	1.84	1.87	1.86	1.87	1.85	0.847	10.0	103
		y	10.9	10.6	11.0	11.3	11.2	11.3	11.1		
	7-2	x	4.66	4.65	4.66	4.63	4.65	4.65	4.64	10.0	103
		y	14.8	14.7	15.0	14.9	14.6	15.1	14.9		

附表 41 实际降水样品（雨水）加标准准确度测试结果汇总表 单位：mg/L

离子名称	实验室编号		平行测定结果						$\bar{x}_i$ 或 $y_i$	$\lambda$	Pi (%)
			X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	X <sub>3</sub>	X <sub>4</sub>	X <sub>5</sub>	X <sub>6</sub>			
K <sup>+</sup>	1	x	0.16	0.16	0.16	0.16	0.16	0.17	0.16	10.0	101
		y	10.3	10.3	10.3	10.3	10.3	10.3	10.3		
	2	x	1.35	1.23	1.26	1.25	1.28	1.27	1.27	10.0	99.3
		y	11.3	11.2	11.5	11.4	11.2	10.7	11.2		
	3	x	0.18	0.17	0.17	0.14	0.18	0.19	0.17	10.0	105
		y	10.7	10.7	10.7	10.7	10.7	10.7	10.7		
	4-1	x	0.07	0.08	0.08	0.09	0.09	0.09	0.08	10.0	104
		y	10.5	10.5	10.5	10.5	10.5	10.5	10.5		
	4-2	x	0.01	0.02	0.02	0.01	0.02	0.01	0.01	10.0	101
		y	10.0	10.1	10.2	10.0	10.1	10.1	10.1		
	5-1	x	0.08	0.08	0.08	0.09	0.10	0.10	0.09	10.0	101
		y	10.3	10.2	10.2	10.2	10.3	10.2	10.2		
	5-2	x	0.17	0.16	0.19	0.18	0.16	0.18	0.17	10.0	102
		y	10.4	10.4	10.4	10.4	10.4	10.4	10.4		
	6	x	0.19	0.19	0.19	0.19	0.20	0.20	0.19	10.0	104
		y	10.4	10.4	10.7	10.8	10.4	10.6	10.6		
	7-1	x	0.34	0.34	0.34	0.34	0.35	0.34	0.34	10.0	103
		y	10.3	10.4	10.6	10.9	10.4	10.6	10.6		
7-2	x	0.62	0.63	0.63	0.62	0.63	0.62	0.63	10.0	103	
	y	10.9	11.0	10.6	11.1	10.9	10.7	10.9			

附表 42 实际降水样品（雨水）加标准准确度测试结果汇总表 单位：mg/L

离子名称	实验室编号		平行测定结果						$\bar{x}_i$ 或 $y_i$	$\lambda$	Pi (%)
			X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	X <sub>3</sub>	X <sub>4</sub>	X <sub>5</sub>	X <sub>6</sub>			
Mg <sup>2+</sup>	1	x	0.12	0.12	0.12	0.12	0.12	0.12	0.12	10.0	101
		y	10.2	10.2	10.2	10.2	10.2	10.3	10.2		
	2	x	0.51	0.57	0.54	0.53	0.52	0.52	0.53	10.0	94.7

		y	9.85	9.94	10.2	10.1	10.1	10.1	10.0		
3		x	1.06	1.06	1.05	1.04	1.04	1.06	1.05	10.0	102
		y	11.2	11.2	11.2	11.2	11.2	11.2	11.2		
4-1		x	0.12	0.13	0.12	0.12	0.11	0.12	0.12	10.0	104
		y	10.6	10.6	10.6	10.5	10.5	10.6	10.6		
4-2		x	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	10.0	101
		y	10.3	10.1	10.1	10.1	10.2	10.1	10.1		
5-1		x	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	10.0	100
		y	10.1	10.1	10.1	10.1	10.1	10.1	10.1		
5-2		x	0.10	0.11	0.11	0.11	0.10	0.10	0.11	10.0	101
		y	10.1	10.2	10.2	10.2	10.2	10.2	10.2		
6		x	0.07	0.07	0.07	0.07	0.07	0.07	0.07	10.0	102
		y	10.4	10.3	10.4	10.2	10.4	10.2	10.3		
7-1		x	0.12	0.12	0.12	0.12	0.12	0.12	0.12	10.0	102
		y	10.3	10.4	10.1	10.2	10.4	10.6	10.3		
7-2		x	0.38	0.39	0.38	0.38	0.39	0.38	0.38	10.0	101
		y	10.4	10.5	10.6	10.5	10.3	10.7	10.5		

附表 43 实际降水样品（雨水）加标准确度测试结果汇总表 单位：mg/L

离子名称	实验室编号		平行测定结果						$\bar{x}_i$ 或 $y_i$	$\lambda$	Pi (%)
			X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	X <sub>3</sub>	X <sub>4</sub>	X <sub>5</sub>	X <sub>6</sub>			
Ca <sup>2+</sup>	1	x	0.77	0.77	0.77	0.77	0.76	0.77	0.77	10.0	101
		y	10.8	10.8	10.8	10.8	10.8	10.8	10.8		
	2	x	7.98	9.95	10.3	10.4	10.4	10.5	9.93	10.0	101
		y	20.2	19.7	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0		
	3	x	4.62	4.60	4.58	4.62	4.64	4.62	4.61	10.0	101
		y	14.3	14.3	14.3	16.4	14.4	14.3	14.7		
	4-1	x	0.88	0.88	0.90	0.86	0.87	0.83	0.87	10.0	103
		y	11.2	11.2	11.2	11.1	11.1	11.2	11.2		
	4-2	x	0.23	0.23	0.24	0.17	0.17	0.20	0.21	10.0	101
		y	10.2	10.2	10.2	10.3	10.6	10.0	10.3		
	5-1	x	0.60	0.60	0.60	0.59	0.59	0.60	0.60	10.0	98.5
		y	10.4	10.5	10.5	10.4	10.5	10.4	10.4		
	5-2	x	0.63	0.64	0.74	0.75	0.69	0.69	0.69	10.0	98.8
		y	10.5	10.5	10.6	10.6	10.6	10.6	10.6		
	6	x	1.82	1.81	1.85	1.74	1.75	1.75	1.79	10.0	104
		y	12.2	12.2	12.4	12.1	12.3	12.1	12.2		
	7-1	x	2.36	2.34	2.33	2.33	2.33	2.36	2.34	10.0	106
		y	12.9	13.1	12.8	13.3	12.9	12.6	12.9		
7-2	x	1.48	1.47	1.48	1.41	1.41	1.47	1.45	10.0	104	
	y	11.7	11.8	12.0	11.8	12.1	11.6	11.8			

附表 44 实际降水样品（雪水）加标准确度测试结果汇总表 单位：mg/L

离子名称	实验室编号		平行测定结果						$\bar{x}_i$ 或 $y_i$	$\lambda$	Pi (%)
			X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	X <sub>3</sub>	X <sub>4</sub>	X <sub>5</sub>	X <sub>6</sub>			
Na <sup>+</sup>	1	x	7.02	7.02	7.04	7.01	6.97	7.02	7.01	0.20	118
		y	7.23	7.28	7.24	7.28	7.22	7.25	7.25		
	2	x	0.96	0.86	0.82	0.85	0.84	0.83	0.86	0.20	95.5
		y	1.05	1.06	1.05	1.05	1.04	1.04	1.05		
	3	x	1.43	1.44	1.45	1.46	1.46	1.43	1.45	0.20	110
		y	1.66	1.66	1.67	1.68	1.68	1.67	1.67		
	6	x	3.58	3.57	3.56	3.57	3.57	3.57	3.57	0.20	108
		y	3.42	3.43	3.44	3.43	3.43	3.43	3.43		

附表 45 实际降水样品（雪水）加标准确度测试结果汇总表 单位：mg/L

离子名称	实验室编号		平行测定结果						$\bar{x}_i$ 或 $y_i$	$\lambda$	Pi (%)
			X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	X <sub>3</sub>	X <sub>4</sub>	X <sub>5</sub>	X <sub>6</sub>			
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	1	x	0.38	0.37	0.37	0.37	0.37	0.38	0.37	0.20	101
		y	0.58	0.58	0.58	0.58	0.58	0.57	0.58		
	2	x	1.00	0.967	0.923	0.913	0.916	0.970	0.949	0.20	95.5
		y	1.15	1.14	1.14	1.13	1.15	1.14	1.14		
	3	x	1.95	1.95	1.95	1.97	1.96	1.95	1.96	0.20	95.0
		y	2.14	2.14	2.13	2.17	2.18	2.12	2.15		
	6	x	1.64	1.64	1.61	1.61	1.61	1.62	1.62	0.20	102
		y	1.69	1.66	1.64	1.65	1.66	1.66	1.66		

附表 46 实际降水样品（雪水）加标准确度测试结果汇总表 单位：mg/L

离子名称	实验室编号		平行测定结果						$\bar{x}_i$ 或 $y_i$	$\lambda$	Pi (%)
			X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	X <sub>3</sub>	X <sub>4</sub>	X <sub>5</sub>	X <sub>6</sub>			
K <sup>+</sup>	1	x	2.46	2.42	2.45	2.42	2.42	2.44	2.44	0.20	115
		y	2.64	2.68	2.65	2.68	2.69	2.66	2.67		
	2	x	2.54	2.36	2.24	2.16	2.21	2.26	2.30	0.20	85.0
		y	2.48	1.47	2.46	2.46	2.48	2.47	2.47		
	3	x	0.26	0.25	0.25	0.27	0.26	0.26	0.26	0.20	94.5
		y	0.25	0.50	0.48	0.49	0.50	0.47	0.45		
	6	x	0.31	0.31	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.20	107
		y	0.49	0.49	0.49	0.48	0.49	0.49	0.49		

附表 47 实际降水样品（雪水）加标准确度测试结果汇总表 单位：mg/L

离子名称	实验室编号		平行测定结果						$\bar{x}_i$ 或 $y_i$	$\lambda$	Pi (%)
			X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	X <sub>3</sub>	X <sub>4</sub>	X <sub>5</sub>	X <sub>6</sub>			
Mg <sup>2+</sup>	1	x	0.31	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.20	89.5
		y	0.48	0.48	0.48	0.48	0.48	0.48	0.48		

	2	x	1.34	1.72	1.73	1.77	1.61	1.64	1.63	0.20	95.0
		y	1.81	1.81	1.82	1.85	1.82	1.84	1.82		
	3	x	1.06	1.07	1.06	1.06	1.07	1.06	1.06	0.20	105
		y	1.26	1.26	1.26	1.27	1.27	1.29	1.27		
	6	x	0.09	0.09	0.09	0.09	0.09	0.09	0.09	0.20	97.0
		y	0.27	0.27	0.27	0.27	0.27	0.28	0.27		

附表 48 实际降水样品（雪水）加标准确度测试结果汇总表 单位：mg/L

离子名称	实验室编号		平行测定结果						$\bar{x}_i$ 或 $y_i$	$\lambda$	Pi (%)
			X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	X <sub>3</sub>	X <sub>4</sub>	X <sub>5</sub>	X <sub>6</sub>			
Ca <sup>2+</sup>	1	x	5.30	5.28	5.31	5.30	5.28	5.29	5.29	0.20	83.5
		y	5.42	5.47	5.46	5.50	5.45	5.46	5.46		
	2	x	4.06	4.47	4.61	4.75	4.41	4.46	4.46	0.20	85.0
		y	4.63	4.63	4.64	4.65	4.59	4.62	4.63		
	3	x	5.32	5.43	5.48	5.43	5.50	5.32	5.41	0.20	115
		y	5.43	5.68	5.66	5.69	5.69	5.68	5.64		
	6	x	1.14	1.14	1.06	1.04	1.13	1.14	1.11	0.20	92.0
		y	1.18	1.19	1.20	1.14	1.14	1.24	1.18		

附表 49 实际降水样品（雪水）加标准确度测试结果汇总表 单位：mg/L

离子名称	实验室编号		平行测定结果						$\bar{x}_i$ 或 $y_i$	$\lambda$	Pi (%)
			X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	X <sub>3</sub>	X <sub>4</sub>	X <sub>5</sub>	X <sub>6</sub>			
Na <sup>+</sup>	1	x	7.02	7.02	7.04	7.01	6.97	7.02	7.01	2.00	105
		y	9.02	9.07	9.18	9.11	9.15	9.18	9.12		
	2	x	0.96	0.86	0.82	0.85	0.84	0.83	0.86	2.00	103
		y	2.95	2.91	2.92	2.91	2.90	2.86	2.91		
	3	x	1.43	1.44	1.45	1.46	1.46	1.43	1.45	2.00	108
		y	3.60	3.59	3.58	3.62	3.59	3.59	3.60		
	6	x	3.58	3.57	3.56	3.57	3.57	3.57	3.57	2.00	100
		y	5.20	5.20	5.19	5.23	5.23	5.19	5.21		

附表 50 实际降水样品（雪水）加标准确度测试结果汇总表 单位：mg/L

离子名称	实验室编号		平行测定结果						$\bar{x}_i$ 或 $y_i$	$\lambda$	Pi (%)
			X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	X <sub>3</sub>	X <sub>4</sub>	X <sub>5</sub>	X <sub>6</sub>			
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	1	x	0.38	0.37	0.37	0.37	0.37	0.38	0.37	2.00	110
		y	2.59	2.58	2.57	2.59	2.59	2.59	2.58		
	2	x	1.00	0.97	0.92	0.91	0.92	0.97	0.95	2.00	103
		y	3.02	2.98	3.02	3.02	2.99	2.99	3.00		
	3	x	1.95	1.95	1.95	1.97	1.96	1.95	1.96	2.00	99.5
		y	3.95	3.97	3.95	3.95	3.91	3.94	3.95		
	6	x	1.64	1.64	1.61	1.61	1.61	1.62	1.62	2.00	93.7
		y	3.33	3.33	3.32	3.35	3.35	3.31	3.33		

附表 51 实际降水样品（雪水）加标准确度测试结果汇总表 单位：mg/L

离子名称	实验室编号		平行测定结果						$\bar{x}_i$ 或 $y_i$	$\lambda$	Pi (%)
			X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	X <sub>3</sub>	X <sub>4</sub>	X <sub>5</sub>	X <sub>6</sub>			
K <sup>+</sup>	1	x	2.46	2.42	2.45	2.42	2.42	2.44	2.44	2.00	106
		y	4.50	4.51	4.61	4.57	4.58	4.59	4.56		
	2	x	2.54	2.36	2.24	2.16	2.21	2.26	2.30	2.00	103
		y	4.39	4.31	4.36	4.34	4.38	4.36	4.36		
	3	x	0.26	0.25	0.25	0.27	0.26	0.26	0.26	2.00	105
		y	2.36	2.35	2.33	2.39	2.37	2.37	2.36		
	6	x	0.31	0.31	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	2.00	100
		y	2.26	2.26	2.24	2.27	2.27	2.33	2.27		

附表 52 实际降水样品（雪水）加标准确度测试结果汇总表 单位：mg/L

离子名称	实验室编号		平行测定结果						$\bar{x}_i$ 或 $y_i$	$\lambda$	Pi (%)
			X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	X <sub>3</sub>	X <sub>4</sub>	X <sub>5</sub>	X <sub>6</sub>			
Mg <sup>2+</sup>	1	x	0.31	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	2.00	97.4
		y	2.26	2.25	2.24	2.26	2.26	2.24	2.25		
	2	x	1.34	1.72	1.73	1.77	1.61	1.64	1.63	2.00	106
		y	3.73	3.74	3.78	3.76	3.72	3.72	3.74		
	3	x	1.06	1.07	1.06	1.06	1.07	1.06	1.06	2.00	104
		y	3.14	3.13	3.12	3.13	3.13	3.13	3.13		
	6	x	0.09	0.09	0.09	0.09	0.09	0.09	0.09	2.00	101
		y	2.10	2.11	2.09	2.1	2.10	2.14	2.11		

附表 53 实际降水样品（雪水）加标准确度测试结果汇总表 单位：mg/L

离子名称	实验室编号		平行测定结果						$\bar{x}_i$ 或 $y_i$	$\lambda$	Pi (%)
			X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	X <sub>3</sub>	X <sub>4</sub>	X <sub>5</sub>	X <sub>6</sub>			
Ca <sup>2+</sup>	1	x	5.30	5.28	5.31	5.30	5.28	5.29	5.29	2.00	92.8
		y	7.17	7.15	7.11	7.17	7.17	7.14	7.15		
	2	x	4.06	4.47	4.61	4.75	4.41	4.46	4.46	2.00	122
		y	6.86	6.90	6.90	6.88	6.83	6.85	6.87		
	3	x	5.32	5.43	5.48	5.43	5.5	5.32	5.41	2.00	97.0
		y	7.38	7.35	7.35	7.35	7.33	7.34	7.35		
	6	x	1.14	1.14	1.06	1.04	1.13	1.14	1.11	2.00	94.5
		y	2.87	2.90	2.81	2.91	2.89	2.92	2.88		

附表 54 实际降水样品（雪水）加标准确度测试结果汇总表 单位：mg/L

离子名称	实验室编号		平行测定结果						$\bar{x}_i$ 或 $y_i$	$\lambda$	Pi (%)
			X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	X <sub>3</sub>	X <sub>4</sub>	X <sub>5</sub>	X <sub>6</sub>			
Na <sup>+</sup>	1	x	7.02	7.02	7.04	7.01	6.97	7.02	7.01	10.0	109
		y	18.2	18.0	17.8	17.9	17.9	17.9	18.0		

	2	x	0.96	0.86	0.82	0.85	0.84	0.83	0.86	10.0	104
		y	11.3	11.4	11.2	11.4	11.1	11.5	11.3		
	3	x	1.43	1.44	1.45	1.46	1.46	1.43	1.45	10.0	104
		y	11.9	11.8	11.8	11.8	11.8	11.8	11.8		
	6	x	3.58	3.57	3.56	3.57	3.57	3.57	3.57	10.0	102
		y	13.4	13.4	13.4	13.4	13.4	13.4	13.4		

附表 55 实际降水样品（雪水）加标准准确度测试结果汇总表 单位：mg/L

离子名称	实验室编号		平行测定结果						$\bar{x}_i$ 或 $y_i$	$\lambda$	Pi (%)
			X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	X <sub>3</sub>	X <sub>4</sub>	X <sub>5</sub>	X <sub>6</sub>			
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	1	x	0.38	0.37	0.37	0.37	0.37	0.38	0.37	10.0	112
		y	11.6	11.6	11.6	11.6	11.6	11.6	11.6		
	2	x	1.00	0.97	0.92	0.91	0.92	0.97	0.95	10.0	106
		y	11.5	11.6	11.4	11.6	11.6	11.6	11.6		
	3	x	1.95	1.95	1.95	1.97	1.96	1.95	1.96	10.0	103
		y	12.4	12.3	12.3	12.3	12.3	12.3	12.3		
	6	x	1.64	1.64	1.61	1.61	1.61	1.62	1.62	10.0	98.0
		y	11.3	11.3	11.2	11.3	11.2	11.3	11.3		

附表 56 实际降水样品（雪水）加标准准确度测试结果汇总表 单位：mg/L

离子名称	实验室编号		平行测定结果						$\bar{x}_i$ 或 $y_i$	$\lambda$	Pi (%)
			X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	X <sub>3</sub>	X <sub>4</sub>	X <sub>5</sub>	X <sub>6</sub>			
K <sup>+</sup>	1	x	2.46	2.42	2.45	2.42	2.42	2.44	2.44	10.0	109
		y	13.5	13.4	13.3	13.3	13.3	13.3	13.4		
	2	x	2.54	2.36	2.24	2.16	2.21	2.26	2.30	10.0	105
		y	12.7	12.8	12.6	12.8	12.4	12.9	12.8		
	3	x	0.26	0.25	0.25	0.27	0.26	0.26	0.26	10.0	104
		y	10.8	10.7	10.7	10.7	10.7	10.7	10.7		
	6	x	0.31	0.31	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	10.0	103
		y	10.6	10.7	10.5	10.6	10.5	10.7	10.6		

附表 57 实际降水样品（雪水）加标准准确度测试结果汇总表 单位：mg/L

离子名称	实验室编号		平行测定结果						$\bar{x}_i$ 或 $y_i$	$\lambda$	Pi (%)
			X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	X <sub>3</sub>	X <sub>4</sub>	X <sub>5</sub>	X <sub>6</sub>			
Mg <sup>2+</sup>	1	x	0.31	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	10.0	110
		y	11.4	11.4	11.4	11.4	11.3	11.4	11.4		
	2	x	1.34	1.72	1.73	1.77	1.61	1.64	1.63	10.0	102
		y	11.9	12.0	11.8	11.9	11.8	11.7	11.8		
	3	x	1.06	1.07	1.06	1.06	1.07	1.06	1.06	10.0	101
		y	11.2	11.2	11.1	11.2	11.2	11.2	11.2		
	6	x	0.09	0.09	0.09	0.09	0.09	0.09	0.09	10.0	98.9

		y	9.96	10.0	9.93	9.99	9.92	10.0	9.97		
--	--	---	------	------	------	------	------	------	------	--	--

附表 58 实际降水样品（雪水）加标准确度测试结果汇总表 单位：mg/L

离子名称	实验室编号		平行测定结果						$\bar{x}_i$ 或 $y_i$	$\lambda$	Pi (%)
			X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	X <sub>3</sub>	X <sub>4</sub>	X <sub>5</sub>	X <sub>6</sub>			
Ca <sup>2+</sup>	1	x	5.30	5.28	5.31	5.30	5.28	5.29	5.29	10.0	111
		y	16.5	16.4	16.5	16.4	16.3	16.4			
	2	x	4.06	4.47	4.61	4.75	4.41	4.46	4.46	10.0	105
		y	15.5	15.3	14.8	15.0	14.9	14.9			
	3	x	5.32	5.43	5.48	5.43	5.50	5.32	5.41	10.0	98.9
		y	15.6	15.2	15.2	15.2	15.2	15.2			
	6	x	1.14	1.14	1.06	1.04	1.13	1.14	1.11	10.0	96.9
		y	10.7	10.8	10.7	10.7	10.6	10.7			

## 1.5 其他需要说明的问题

参与方法验证的实验室，其中两家提出了需要说明的问题，具体如下：

### 1.5.1 太原市环境监测站

方法中淋洗液可以选用吡啶二甲酸和硝酸，也可达到稳定出峰的效果，所有管路尽量缩短，加套管保温，尽量使分析条件一致。

### 1.5.2 重庆市沙坪坝区环境监测站

降水自动采样器虽然只在降水时才打开采样盖，但管路仍然需要定期清洗，否则因为降水采样时，湿降尘会日积月累到管路壁上引起钾离子偏高。

## 2 方法验证数据汇总

### 2.1 方法检出限、测定下限汇总

对各实验室验证结果中检出限的统计结果，见附表 59~附表 63。各验证单位测定的方法检出限最大值和编制组测定的方法检出限比较见表 64。取编制单位及验证实验室中检出限和测定下限的最大值，作为本标准的方法检出限和测定下限。其中方法检出限在 0.02  $\mu\text{g/L}$ ~0.03 mg/L 之间，测定下限在 0.08  $\mu\text{g/L}$ ~0.12 mg/L 之间。

附表 59 方法检出限及测定下限汇总表

实验室编号	Na <sup>+</sup> (mg/L)	
	检出限	测定下限
1	0.01	0.04

2	0.01	0.04
3	0.01	0.04
4	0.02	0.08
5	0.01	0.04
6	0.01	0.04
7	0.02	0.08
最大值	0.02	0.08

附表 60 方法检出限及测定下限汇总表

实验室编号	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> (mg/L)	
	检出限	测定下限
1	0.01	0.02
2	0.01	0.02
3	0.01	0.02
4	0.02	0.08
5	0.02	0.08
6	0.01	0.04
7	0.02	0.08
最大值	0.02	0.08

附表 61 方法检出限及测定下限汇总表

实验室编号	K <sup>+</sup> (mg/L)	
	检出限	测定下限
1	0.01	0.04
2	0.01	0.04
3	0.01	0.04
4	0.02	0.08
5	0.01	0.04
6	0.01	0.04

7	0.02	0.08
最大值	0.02	0.08

附表 62 方法检出限及测定下限汇总表

实验室编号	Mg <sup>2+</sup> (mg/L)	
	检出限	测定下限
1	0.01	0.04
2	0.01	0.04
3	0.01	0.04
4	0.01	0.04
5	0.01	0.04
6	0.01	0.04
7	0.02	0.08
最大值	0.02	0.08

附表 63 方法检出限及测定下限汇总表

实验室编号	Ca <sup>2+</sup> (mg/L)	
	检出限	测定下限
1	0.01	0.04
2	0.01	0.04
3	0.01	0.04
4	0.01	0.04
5	0.02	0.08
6	0.02	0.08
7	0.02	0.08
最大值	0.02	0.08

附表 64 验证单位及编制组测定的方法检出限比较

离子名称	方法检出限 (mg/L)
------	--------------

	检出限	测定下限
Na <sup>+</sup>	0.02	0.01
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	0.02	0.02
K <sup>+</sup>	0.02	0.03
Mg <sup>2+</sup>	0.02	0.02
Ca <sup>2+</sup>	0.02	0.02

## 2.2 方法精密度数据汇总

验证实验室采用本方法对目标阳离子浓度水平为 0.20 mg/L、2.00 mg/L 和 10.0 mg/L 的三个空白加标样品进行测定，考察方法的精密度，结果统计情况见附表 65~附表 69。实验室内相对标准偏差分别为：0.3%~7.6%、0.2%~4.8%、0.0%~2.0%；实验室间相对标准偏差分别为 3.7%~7.9%、1.9%~6.7%、1.4%~3.2%；重复性限（*r*）范围为 0.0141~0.0255 mg/L、0.0845~0.1767 mg/L、0.2235~0.3145 mg/L；再现性限（*R*）范围为 0.0284~0.0456 mg/L、0.1295~0.4227 mg/L、0.4489~0.9595 mg/L。

附表 65 空白加标样品精密度测试数据汇总表 (Na<sup>+</sup>) 单位：mg/L

实验室号	浓度 1 (0.200 mg/L)			浓度 2 (2.00 mg/L)			浓度 3 (10.0 mg/L)		
	$\bar{x}_i$	$S_i$	RSD <sub><i>i</i></sub> (%)	$\bar{x}_i$	$S_i$	RSD <sub><i>i</i></sub> (%)	$\bar{x}_i$	$S_i$	RSD <sub><i>i</i></sub> (%)
1	0.18	0.0006	0.4	1.98	0.0041	0.2	9.97	0.0155	0.2
2	0.23	0.0030	1.3	2.00	0.0232	1.2	10.4	0.1372	1.3
3	0.20	0.0038	1.9	1.99	0.0442	2.2	10.7	0.0000	0.0
4	0.19	0.0062	3.3	1.93	0.0111	0.6	10.1	0.0868	0.9
5	0.20	0.0026	1.3	2.03	0.0038	0.2	10.1	0.0000	0.0
6	0.20	0.0058	3.0	2.02	0.0372	1.8	10.0	0.0516	0.5
7	0.21	0.0071	3.5	2.04	0.0378	1.9	10.3	0.1761	1.7
平均值 $\bar{x}$	0.20			2.00			10.2		
标准偏差 $S'$	0.0156			0.0372			0.2610		

相对标准偏差 $RSD'_i$ (%)	7.9	1.9	2.6
重复性限 $r$	0.0141	0.0845	0.2806
再现性限 $R$	0.0456	0.1295	0.7744
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)。			

附表 66 空白加标样品精密度测试数据汇总表 (NH<sub>4</sub><sup>+</sup>) 单位: mg/L

实验室号	浓度 1 (0.200 mg/L)			浓度 2 (2.00 mg/L)			浓度 3 (10.0 mg/L)		
	$\bar{x}_i$	$S_i$	$RSD_i$ (%)	$\bar{x}_i$	$S_i$	$RSD_i$ (%)	$\bar{x}_i$	$S_i$	$RSD_i$ (%)
1	0.22	0.0010	0.5	2.27	0.0041	0.2	10.9	0.0516	0.5
2	0.20	0.0056	2.8	2.00	0.0257	1.3	10.1	0.1587	1.6
3	0.20	0.0052	2.6	2.02	0.0387	1.9	10.4	0.0000	0.0
4	0.20	0.0125	6.3	2.01	0.0254	1.3	10.1	0.0842	0.8
5	0.19	0.0060	3.1	1.98	0.0432	2.2	10.1	0.0408	0.4
6	0.20	0.0024	1.2	2.03	0.0155	0.8	9.92	0.0532	0.5
7	0.19	0.0092	4.9	2.02	0.0308	1.5	10.1	0.1904	1.9
平均值 $\bar{x}$	0.20			2.05			10.2		
标准偏差 $S'$	0.0097			0.0996			0.3270		
相对标准偏差 $RSD'_i$ (%)	4.8			4.9			3.2		
重复性限 $r$	0.0211			0.0876			0.3145		
再现性限 $R$	0.0332			0.2902			0.9595		

附表 67 空白加标样品精密度测试数据汇总表 (K<sup>+</sup>)

单位: mg/L

实验室号	浓度 1 (0.200 mg/L)			浓度 2 (2.00 mg/L)			浓度 3 (10.0 mg/L)		
	$\bar{x}_i$	$S_i$	RSD <sub>i</sub> (%)	$\bar{x}_i$	$S_i$	RSD <sub>i</sub> (%)	$\bar{x}_i$	$S_i$	RSD <sub>i</sub> (%)
1	0.20	0.0014	0.7	2.00	0.0041	0.2	9.98	0.0167	0.2
2	0.22	0.0064	3.0	2.06	0.0264	1.3	10.1	0.1390	1.4
3	0.20	0.0037	1.8	2.03	0.0319	1.6	10.5	0.0516	0.5
4	0.21	0.0156	7.3	2.00	0.0523	2.6	10.1	0.1059	1.1
5	0.20	0.0055	2.8	2.07	0.0666	3.2	10.0	0.0000	0.0
6	0.21	0.0115	5.6	1.97	0.0186	0.9	10.0	0.0516	0.5
7	0.20	0.0058	2.9	2.12	0.0543	2.6	10.1	0.1849	1.8
平均值 $\bar{x}$	0.21			2.04			10.1		
标准偏差 $S'$	0.0076			0.0513			0.1796		
相对标准偏差 $RSD'$ (%)	3.7			2.5			1.8		
重复性限 $r$	0.0255			0.1262			0.3031		
再现性限 $R$	0.0316			0.1841			0.5739		

附表 68 空白加标样品精密度测试数据汇总表 (Mg<sup>2+</sup>)

单位: mg/L

实验室号	浓度 1 (0.200 mg/L)			浓度 2 (2.00 mg/L)			浓度 3 (10.0 mg/L)		
	$\bar{x}_i$	$S_i$	RSD <sub>i</sub> (%)	$\bar{x}_i$	$S_i$	RSD <sub>i</sub> (%)	$\bar{x}_i$	$S_i$	RSD <sub>i</sub> (%)
1	0.20	0.0006	0.3	1.99	0.0041	0.2	9.96	0.0138	0.2
2	0.22	0.0031	1.5	2.03	0.0363	1.8	9.75	0.1164	1.2
3	0.20	0.0042	2.1	2.01	0.0524	2.6	10.2	0.0000	0.0
4	0.21	0.0155	7.6	1.92	0.0762	4.0	10.1	0.0863	0.9
5	0.21	0.0059	2.9	2.13	0.0046	0.2	10.0	0.0097	0.1
6	0.20	0.0019	0.9	1.98	0.0103	0.5	10.0	0.0117	0.1

7	0.19	0.0049	2.6	1.99	0.0605	3.0	10.1	0.1296	1.3
平均值 $\bar{x}$	0.20			2.01			10.0		
标准偏差 $S'$	0.0076			0.0640			0.1428		
相对标准偏差 $RSD'$ (%)	3.7			3.2			1.4		
重复性限 $r$	0.0201			0.1337			0.2235		
再现性限 $R$	0.0284			0.2167			0.4489		

附表 69 空白加标样品精密度测试数据汇总表 (Ca<sup>2+</sup>) 单位: mg/L

实验室号	浓度 1 (0.200 mg/L)			浓度 2 (2.00 mg/L)			浓度 3 (10.0 mg/L)		
	$\bar{x}_i$	$S_i$	$RSD_i$ (%)	$\bar{x}_i$	$S_i$	$RSD_i$ (%)	$\bar{x}_i$	$S_i$	$RSD_i$ (%)
1	0.21	0.0008	0.4	1.97	0.0041	0.2	9.91	0.0138	0.2
2	0.19	0.0060	3.2	2.06	0.0985	4.8	9.64	0.1230	1.3
3	0.20	0.0062	3.1	2.01	0.0596	3.0	9.83	0.0356	0.4
4	0.21	0.0117	5.6	2.02	0.0248	1.2	10.0	0.1176	1.2
5	0.21	0.0087	4.2	2.38	0.0581	2.4	9.95	0.0131	0.1
6	0.19	0.0096	5.1	2.01	0.0133	0.7	9.91	0.0547	0.6
7	0.21	0.0065	3.2	2.11	0.0804	3.8	10.1	0.2008	2.0
平均值 $\bar{x}$	0.20			2.08			9.91		
标准偏差 $S'$	0.0095			0.1395			0.1443		
相对标准偏差 $RSD'$ (%)	4.7			6.7			1.5		
重复性限 $r$	0.0235			0.1767			0.3108		
再现性限 $R$	0.0341			0.4227			0.4937		

## 2.3 方法准确度数据汇总

方法准确度的测试，包括对有证标准物质和实际样品加标测定两部分。

验证实验室采用本方法分析目标阳离子的标准样品，得到的准确度数据统计结果见附表 70~附表 74。实验室内相对误差为-3.8%~4.6%，实验室间相对误差分别为 0.2%±0.8%、0.7%±1.4%、0.9%±1.9%、-1.9%±1.8%、0.2%±2.5%。

附表 70 实验室间标准物质方法准确度测试数据汇总表

实验室号	Na <sup>+</sup> (202819)		
	$\bar{x}_i$ (mg/L)	标准样品含量 (mg/L)	相对误差 RE <sub>i</sub> (%)
1	1.29	1.30	-0.8
2	1.31	1.30	0.8
3	1.32	1.30	1.5
4	1.31	1.30	0.5
5	1.31	1.30	0.4
6	1.30	1.30	0.1
7	1.29	1.30	-0.8
平均值 $\bar{x}$ (mg/L)	1.30		
相对误差均值 $\overline{RE}$ (%)	0.2		
相对误差标准偏差 $S_{\overline{RE}}$ (%)	0.8		

附表 71 实验室间标准物质方法准确度测试数据汇总表

实验室号	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> (200582) 以 N 计		
	$\bar{x}_i$ (mg/L)	标准样品含量 (mg/L)	相对误差 RE <sub>i</sub> (%)
1	2.99	2.92	2.4
2	2.91	2.92	-0.3
3	2.97	2.92	1.7
4	2.96	2.92	1.3

5	2.89	2.92	-1.1
6	2.90	2.92	-0.7
7	2.97	2.92	1.7
$\bar{x}$ 平均值 $\bar{x}$ (mg/L)	2.94		
相对误差均值 $\overline{RE}$ (%)	0.7		
相对误差标准偏差 $S_{\overline{RE}}$ (%)	1.4		

附表 72 实验室间标准物质方法准确度测试数据汇总表

实验室号	K <sup>+</sup> (202713)		
	$\bar{x}_i$ (mg/L)	标准样品含量 (mg/L)	相对误差 RE <sub>i</sub> (%)
1	2.01	1.97	2.0
2	2.02	1.97	2.5
3	2.03	1.97	3.0
4	1.98	1.97	0.5
5	1.94	1.97	-1.3
6	1.95	1.97	-1.1
7	1.99	1.97	1.0
$\bar{x}$ 平均值 $\bar{x}$ (mg/L)	1.99		
相对误差均值 $\overline{RE}$ (%)	0.9		
相对误差标准偏差 $S_{\overline{RE}}$ (%)	1.9		

附表 73 实验室间标准物质方法准确度测试数据汇总表

实验室号	Mg <sup>2+</sup> (203013)		
	$\bar{x}_i$ (mg/L)	标准样品含量 (mg/L)	相对误差 RE <sub>i</sub> (%)
1	0.15	0.153	-2.0
2	0.15	0.153	-2.0

3	0.15	0.153	-2.0
4	0.15	0.153	-2.0
5	0.15	0.153	-2.0
6	0.15	0.153	-2.0
7	0.16	0.153	4.6
$\bar{x}$ 平均值 $\bar{x}$ (mg/L)	0.15		
相对误差均值 $\overline{RE}$ (%)	-1.9		
相对误差标准偏差 $S_{\overline{RE}}$ (%)	1.8		

附表 74 实验室间标准物质方法准确度测试数据汇总表

实验室号	Ca <sup>2+</sup> (202915)		
	$\bar{x}_i$ (mg/L)	标准样品含量 (mg/L)	相对误差 REi (%)
1	1.61	1.56	3.2
2	1.57	1.56	0.6
3	1.50	1.56	-3.8
4	1.55	1.56	-0.8
5	1.60	1.56	2.4
6	1.59	1.56	1.9
7	1.53	1.56	-1.9
$\bar{x}$ 平均值 $\bar{x}$ (mg/L)	1.56		
相对误差均值 $\overline{RE}$ (%)	0.2		
相对误差标准偏差 $S_{\overline{RE}}$ (%)	2.5		

采用本方法对 0.20 mg/L、2.00 mg/L 和 10.0 mg/L 三个加标浓度的两类实际降水样品进行测定，六家实验室的准确度数据统计情况见附表 75~79。雨水样品：实验室内加标回收率在 85.0%~128%，实验室间加标回收率均值为 102%~105%，实验室间加标回收率标准偏差为 8.01%~20.7；雪水样品：实验室内加标回收率在 83.5%~122%，实验室间加标回收率均值为

为 99.5%~106%，实验室间加标回收率标准偏差为 8.14%~17.4%。

附表 75 实际加标样品准确度测试数据汇总表 (Na<sup>+</sup>)

实验室编号	雨水加标回收率 P <sub>i</sub> (%)	雪水加标回收率 P <sub>i</sub> (%)
1	112	118
	100	105
	102	109
2	115	95.5
	106	103
	99.9	104
3	104	110
	106	108
	104	104
4-1	121	—
	108	—
	106	—
4-2	112	—
	104	—
	101	—
5-1	103	—
	103	—
	101	—
5-2	98.4	—
	103	—
	102	—
6	109	108
	109	100
	102	102
7-1	102	—
	96.2	—
	101	—
7-2	105	—
	99.0	—
	102	—
加标回收率均值 $\bar{P}$ (%)	105	106
加标回收率相对偏差 $S_{\bar{P}}$ (%)	11.6	8.42

附表 76 实际加标样品准确度测试数据汇总表 (NH<sub>4</sub><sup>+</sup>)

实验室编号	雨水加标回收率 $P_i(\%)$	雪水加标回收率 $P_i(\%)$
1	86.2	101
	95.2	110
	98.5	112
2	95.0	95.5
	89.0	103
	94.0	106
3	110	95.0
	103	99.5
	103	103
4-1	127	—
	108	—
	106	—
4-2	128	—
	105	—
	102	—
5-1	107	—
	104	—
	101	—
5-2	102	—
	117	—
	101	—
6	102	102
	106	93.7
	103	98.0
7-1	90.0	—
	103	—
	103	—
7-2	90.0	—
	101	—
	103	—
加标回收率均值 $\bar{P}$ (%)	103	102
加标回收率相对偏差 $S_{\bar{P}}$ (%)	20.7	8.52

附表 77 实际加标样品准确度测试数据汇总表 ( $K^+$ )

实验室编号	雨水加标回收率 $P_i(\%)$	雪水加标回收率 $P_i(\%)$
1	109	115
	100	106
	101	109
2	90.0	85.0

	100	103
	99.3	105
3	104	94.5
	107	105
	105	104
4-1	109	—
	105	—
	104	—
4-2	123	—
	106	—
	101	—
5-1	103	—
	112	—
	101	—
5-2	111	—
	104	—
	102	—
6	105	107
	105	100
	104	103
7-1	98.5	—
	98.8	—
	103	—
7-2	101	—
	101	—
	103	—
加标回收率均值 $\bar{P}$ (%)	104	103
加标回收率相对偏差 $S_{\bar{P}}$ (%)	12.2	11.1

附表 78 实际加标样品准确度测试数据汇总表 ( $\text{Mg}^{2+}$ )

实验室编号	雨水加标回收率 $P_i$ (%)	雪水加标回收率 $P_i$ (%)
1	98.7	89.5
	99.1	97.4
	101	110
2	109	95.0
	94.0	106
	94.7	102
3	105	105
	105	104
	102	101

4-1	105	—
	106	—
	104	—
4-3	112	—
	104	—
	101	—
5-1	105	—
	104	—
	100	—
5-2	102	—
	106	—
	101	—
6	101	97.0
	106	101
	102	98.9
7-1	103	—
	100	—
	102	—
7-2	102	—
	102	—
	101	—
加标回收率均值 $\bar{P}$ (%)	103	101
加标回收率相对偏差 $S_{\bar{P}}$ (%)	8.01	8.14

附表 79 实际加标样品准确度测试数据汇总表 (Ca<sup>2+</sup>)

实验室编号	雨水加标回收率 P <sub>i</sub> (%)	雪水加标回收率 P <sub>i</sub> (%)
1	92.4	83.5
	96.9	92.8
	101	111
2	85.0	85.0
	114	122
	101	105
3	90.0	115
	95.0	97.0
	101	98.9
4-1	102	—
	95.8	—
	103	—
4-2	114	—
	99.3	—

	101	—
5-1	114	—
	105	—
	98.5	—
5-2	99.3	—
	106	—
	98.8	—
6	102	92.0
	106	94.5
	104	96.9
7-1	110	—
	102	—
	106	—
7-2	105	—
	101	—
	104	—
加标回收率均值 $\bar{P}$ (%)	102	99.5
加标回收率相对偏差 $S_{\bar{P}}$ (%)	14.4	17.4

### 3 方法验证结论

编制组在进行数据统计时，所有数据全部采用，未进行取舍。

#### (1) 检出限及测定下限

取编制单位及验证实验室中检出限和测定下限的最大值，作为本标准的方法检出限和测定下限。降水中阳离子的方法检出限在 0.02  $\mu\text{g/L}$ ~0.03  $\text{mg/L}$  之间，测定下限在 0.08  $\mu\text{g/L}$  ~0.12  $\text{mg/L}$  之间。

#### (2) 方法精密度

验证实验室的对空白加标样品进行测定，实验室内相对标准偏差分别为 0.3%~7.6%、0.2%~4.8%、0.0%~2.0%；实验室间相对标准偏差分别为 3.7%~7.9%、1.9%~6.7%、1.4%~3.2%；重复性限 ( $r$ ) 范围为 0.0141~0.0255  $\text{mg/L}$ 、0.0845~0.1767  $\text{mg/L}$ 、0.2235~0.3145  $\text{mg/L}$ ；再现性限 ( $R$ ) 范围为 0.0284~0.0456  $\text{mg/L}$ 、0.1295~0.4227  $\text{mg/L}$ 、0.4489~0.9595  $\text{mg/L}$ 。方法具有良好的重现性及再现性。

#### (3) 方法准确度

验证实验室对标准样品进行测定，实验室内相对误差为-3.8%~4.6%，实验室间相对误差

分别为  $0.2\% \pm 0.8\%$ 、 $0.7\% \pm 1.4\%$ 、 $0.9\% \pm 1.9\%$ 、 $-1.9\% \pm 1.8\%$ 、 $0.2\% \pm 2.5\%$ 。

对实际降水样品进行测定，结果如下。雨水样品：实验室内加标回收率在 85.0%~128%，实验室间加标回收率均值为 102%~105%，实验室间加标回收率标准偏差为 8.01%~20.7；雪水样品：实验室内加标回收率在 83.5%~122%，实验室间加标回收率均值为 99.5%~106%，实验室间加标回收率标准偏差为 8.14%~17.4%。方法具有良好的准确度。