

附件 11

《水质 氯酸盐、亚氯酸盐、溴酸盐、
二氯乙酸和三氯乙酸的测定 离子色谱法
(征求意见稿)》
编制说明

《水质 氯酸盐、亚氯酸盐、溴酸盐、二氯乙酸和三氯乙酸的测定
离子色谱法》

标准编制组

二〇一八年七月

项目名称：水质 氯酸盐、亚氯酸盐、溴酸盐、二氯乙酸和三氯乙酸的测定 离子色谱法

项目统一编号：2016-7

承担单位：中国环境监测总站

编制组主要成员：朱红霞、陈焯、齐炜红、袁懋、刘方、吕怡兵

标准所技术管理负责人：张虞

环境监测司项目负责人：李江、张宗祥

目 录

1	项目背景.....	1
1.1	任务来源.....	1
1.2	工作过程.....	1
2	标准制订的必要性分析.....	2
2.1	氯酸盐、亚氯酸盐、溴酸盐、二氯乙酸和三氯乙酸的环境危害.....	2
2.2	相关环保标准和环保工作的需要.....	4
3	国内外相关分析方法研究.....	5
3.1	主要国家、地区及国际组织相关分析方法研究.....	5
3.2	国内相关分析方法研究.....	7
3.3	与本标准的关系.....	10
4	标准制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.....	15
5.5	样品.....	17
5.6	分析步骤.....	25
5.7	结果计算.....	35
5.8	质量控制和质量保证.....	35
5.9	注意事项.....	39
6	方法验证.....	39
6.1	方法验证方案.....	39
6.2	方法验证过程.....	41
7	标准实施建议.....	44
8	参考文献.....	44
附一	方法验证报告.....	47

《水质 氯酸盐、亚氯酸盐、溴酸盐、二氯乙酸和三氯乙酸的测定 离子色谱法》编制说明

1 项目背景

1.1 任务来源

2016年4月，原国家环境保护部办公厅公布了《关于开展2016年度国家环境保护标准项目实施工作的通知》（环办科技函〔2016〕633号），下达了制定《水质 氯酸盐和溴酸盐的测定 离子色谱法》的标准项目计划，项目统一编号为2016-7，承担单位为中国环境监测总站。

1.2 工作过程

1.2.1 成立标准编制组

2016年6月，中国环境监测总站在接到《水质 氯酸盐和溴酸盐的测定 离子色谱法》国家环保标准制订任务后，立即成立标准编制组（以下简称编制组），编制组成员主要包括对该项目分析经验丰富、多年从事离子色谱分析工作以及熟悉标准制修订工作的同志。

1.2.2 查询国内外相关标准和资料调研

2016年6月~2017年2月，编制组根据《国家环境保护标准制修订工作管理办法》（原国家环境保护总局公告2006年第41号）和《国家环境保护标准制修订工作管理办法》（国环规科技〔2017〕1号）的相关规定，查询和收集国内外相关标准和文献资料，明确了建立新标准的指导思想，并对现有各种方法和监测工作需求开展广泛而深入的调查研究，对比、筛选后初步提出工作方案和研究方法，结合现有实验室仪器水平和分析研究实验条件等制订了实验方案。

1.2.3 开题论证，制定标准的技术路线

2017年2月15日，召开了开题论证会，编制组提交了项目的开题论证报告及标准文本草案，并对标准制定目标及技术方案进行报告。开题论证专家组通过质询、讨论，认为标准主编单位提供的材料齐全、内容完整，对国内外方法标准及文献进行了充分调研，且定位基本准确，技术路线合理可行。同时提出具体修改意见。修改意见主要有：1）标准名称改为《水质 氯酸盐、亚氯酸盐、溴酸盐、二氯乙酸和三氯乙酸的测定 离子色谱法》；2）编制说明中补充干扰物质种类，C₁₈和阴离子净化柱的净化效果和回收率；3）标准文本中补充亚氯酸盐的标定步骤，完善方法原理、样品采集和保存、试样的制备、空白试验的表述；4）实验室间方法验证采用有代表性的实际样品（地表水、地下水、城镇污水处理厂排水、医疗废水），验证仪器涵盖国内外主流离子色谱仪；5）方法质量控制和质量保证指标应由多家验证实验室验证结果确定；6）按照《环境监测 分析方法标准制修订技术导则》（HJ 168-2010）

和《环境保护标准编制出版技术指南》（HJ 565-2010）开展标准制修订工作。

1.2.4 开展实验研究工作，组织方法验证，形成方法征求意见稿

编制组根据开题论证会确定的技术方案和论证意见，开展课题实验研究工作，对方法各项技术参数和条件进行优化实验，确定具体的标准方法技术细节及检出限、测定下限、实验室内精密度等方法特性指标、质控指标，在此基础上编写方法标准草案和编制说明。2017年7月~2017年12月组织7家有资质的实验室对该方法的适用性进行了方法验证，并编写了方法验证报告。并同时编制完成方法征求意见稿和编制说明。2017年12月27日，编制组组织召开了本标准的技术研讨会，专家组听取了标准主编单位所作的标准文本和编制说明征求意见稿内容介绍，提出的修改意见有：1）补充完善亚氯酸盐的理化性质；2）完善样品的保存要求；3）亚氯酸盐标准贮备液的配制增加标定内容；4）增加乙腈的配制内容；5）完善两种不同体系所用色谱柱的要求；6）按照HJ 168-2010的要求完善标准文字描述。

1.2.5 征求意见稿技术审查会

2018年5月3日，环境监测司在北京组织召开本标准征求意见稿的审查会，审查委员会经质询、讨论，认为标准主编单位提供的材料齐全、内容完整，对国内外方法标准及文献调研充分，且标准定位准确，技术路线合理可行，方法验证内容完善。同时提出具体修改意见，论证意见主要有：1）编制说明中细化实验条件的信息；2）标准文本中，将13.3和13.4的相关内容调整至试样制备中，细化测量条件的描述，完善精密度和准确度的表述，附录A改为规范性附录；3）按照《环境监测 分析方法标准制修订技术导则》（HJ 168-2010）和《环境保护标准编制出版技术指南》（HJ 565-2010）对标准文本和编制说明进行编辑性修改。

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 标准制订的必要性分析

2.1 氯酸盐、亚氯酸盐、溴酸盐、二氯乙酸和三氯乙酸的环境危害

2.1.1 理化性质

氯酸盐化学式为 ClO_3^- ，分子结构为 SP_3 杂化类型，具有强氧化性。常见盐有氯酸钠或氯酸钾，均为无色或白色粉末状，且易潮解^[1]。钠盐分子量106.44，相对密度2.49，为立方晶系结晶，易溶于水，微溶于乙醇、乙二胺、甘油和液氨，加热到 300°C 以上易分解放出氧气，在中性或弱碱性溶液中氧化力较低，但在酸性溶液或有诱导氧化剂和催化剂（如硫酸铵、硫酸铜、黄血盐等）存在时，氧化能力变强。氯酸钾相对分子质量为122.55，相对密度2.30，属单斜晶系立方或三角结晶，有食盐味道，易溶于水，难溶于乙醇和甘油，常温常压隔离状态下稳定，加热至 352°C 开始分解， 610°C 放出所有的氧，有 MnO_2 做催化剂时， 150°C 分解放出氧气^[2]。

亚氯酸盐化学式为 ClO_2^- 。常见有钠盐和钾盐，钠盐分子量90.44，为白色粉末晶体，易溶于水、与有机物接触能引起爆炸，是一种高效氧化剂和优质漂白剂。无水物加热至 350°C

时尚不分解，一般产品因含有水分，加热到 180~200℃即分解。碱性水溶液对光稳定，酸性水溶液受光影响则产生爆炸性分解，并放出二氧化氯。是一种强氧化剂，其氧化能力为漂白粉的 4~5 倍，尤其在酸性条件下，若水样中含有二价铁离子等还原性物质时，会被还原生成 Cl⁻，反应方程式为 $\text{ClO}_2^- + 4\text{Fe}^{2+} + \text{H}^+ = \text{Cl}^- + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{Fe}^{3+}$ ，另外亚氯酸根中氯的化合价为+3，在氯的所有化合价中处于中间，故在不同的 pH 条件下，其也可能被水样中存在的还原性物质还原，也可能被水样中的氧化性物质氧化。

溴酸盐化学式为 BrO₃⁻。常见有钠盐或钾盐。溴酸钾室温下为无色三角晶体或白色晶状粉末，分子量为 167.0，熔点为 350℃，相对密度为 3.27，可溶于水，不溶于丙酮，微溶于乙醇。溴酸钠为无色结晶、白色颗粒或结晶性粉末，无气味，在 381℃时分解同时放出氧气，溶于水，不溶于乙醇，水溶液呈中性。相对密度 3.34，有氧化性，与有机物、硫化物及易氧化物摩擦能引起燃烧或爆炸，有刺激性。

二氯乙酸化学式为 Cl₂CH-COOH，为无色液体，有刺激性气味，易溶于水、乙醇、乙醚。相对密度 1.563，沸点 193~194℃，化学性质稳定。在水中以阴离子形式存在。

三氯乙酸化学式为 Cl₃C-COOH，为无色结晶，有刺激性气味，易潮解，溶于水、乙醇、乙醚，主要用于有机合成和制医药、化学试剂、杀虫剂。熔点为 57.5℃，沸点为 197.5℃，相对密度为 1.63。三氯乙酸为强酸（20℃时 Ka=0.2159~0.2183），其酸性可与盐酸相比。在水溶液中不稳定，分解成氯仿和二氧化碳。与氢氧化钠、碳酸钠一起加热时，会发生同样的分解。在过量的氢氧化钠作用下，产生甲酸钠。与甲醇、乙醇等能发生酯化作用。

2.1.2 环境危害

氯酸盐、亚氯酸盐、溴酸盐、二氯乙酸和三氯乙酸常见为消毒副产物。生活污水及工业废水（如医疗废水）需要投加更高剂量的消毒剂以达到排放和回用标准，会对再生水及地表水的安全利用造成潜在的危险，进而加重水体的污染。常用的消毒剂有液氯、二氧化氯、次氯酸钠、紫外线、氯胺和臭氧。

氯酸盐和亚氯酸盐主要是新型消毒剂二氧化氯的消毒副产物，其毒理学影响较大，亚氯酸盐能引起动物的溶血性贫血和变性血红蛋白血症，可能会抑制血清甲状腺素的作用，引起胎儿小脑重量下降、神经行为作用迟缓或细胞数下降^[3]。氯酸盐是神经、心血管和呼吸道中毒与甲状腺损害贫血的诱因之一，其毒性会降低精子的数量和活力^[4]。人体皮肤接触或吸入氯酸钾后会导致呼吸系统疾病，出现心烦、呕吐、腹泻、皮肤过敏等症状，严重时会出现溶血、黄萎病、尿毒症、抽搐、昏迷直至肝肾功能衰竭而死，长期接触氯酸钾，可引起食欲不振、体重下降，甚至诱发癌症，对成人的致死量为 12 g、儿童为 5 g、婴儿为 1 g。植物吸收 ClO₃⁻会抑制植物细胞对 NO₃⁻的吸收和运输，导致植物缺氮，进而影响植物体的生理、营养和生殖生长^[4,5]。

溴酸盐主要是以臭氧作为消毒剂处理含溴的水所生成的副产物。若原水中含有 Br⁻，Br⁻就会被臭氧分子直接氧化生成溴酸盐或者通过·OH 氧化生成溴酸盐^[6]。溴酸盐可造成水生生物（如大型蚤、裸腹蚤、斑马鱼等）生长速度变慢、运动受抑制或死亡率增加^[7]。因其可诱发试验动物肾脏细胞肿瘤^[8]，且有遗传毒性^[9,10]，故溴酸盐被国际癌症研究机构定为 2B 级(较高致癌可能性)的潜在致癌物^[11]。一个体重 70 kg 的成年人，每天饮水 2 L，当溴酸盐浓度为

5 μg/L、0.5 μg/L 和 0.05 μg/L 时，则终身致癌率为 10⁻⁴、10⁻⁵ 和 10⁻⁶，致癌风险较大^[12]。

二氯乙酸 (DCAA) 和三氯乙酸 (TCAA) 主要是氯化消毒副产物中卤乙酸类的代表。TCAA 具有致畸作用，DCAA 也被美国环境保护局的安全水法列为可疑致癌物^[13]。卤乙酸已被证实对啮齿类动物有致癌、致畸变、致突变作用^[14]，致癌危害大大高于其它消毒副产物的总和，有研究表明，卤乙酸的致癌风险占消毒副产物总致癌风险的 91.9% 以上^[15]。

2.2 相关环保标准和环保工作的需要

在我国，《地表水环境质量标准》(GB 3838-2002)、《地下水质量标准》(GB 14848-93)、《污水综合排放标准》(GB 8978-1996)、《城镇污水处理厂污染物排放标准》(GB 18918-2002) 和《医疗机构水污染物排放标准》(GB 18466-2005) 等国家标准，《北京市城镇污水处理厂水污染物排放标准》(DB11/ 890-2012)、《北京市水污染物排放标准》(DB11/ 307-2005)、《上海市污水综合排放标准》(DB31/ 199-2009)、《广东省水污染物排放限值》(DB44/ 26-2001) 等地方污水排放标准中均没有涉及氯酸盐、溴酸盐、亚氯酸盐、二氯乙酸和三氯乙酸的限值要求。但在各国饮用水卫生标准中有相关规定限值，如表 1 所示，目前我国《生活饮用水卫生标准》(GB 5749-2006) 对氯酸盐和亚氯酸盐的限制要求为 0.7 mg/L，低于美国国家饮用水水质标准，高于俄罗斯国家饮用水卫生标准；对溴酸盐的限制要求为 0.01 mg/L，与 WHO、美国和欧盟的限制要求持平；对二氯乙酸的限值要求为 0.05 mg/L，高于日本饮用水水质标准，低于美国标准，与 WHO 的准则要求持平；对三氯乙酸的限值要求为 0.1mg/L，高于美国标准，低于 WHO 和日本的相关标准。

表 1 国内外相关环境质量和排放标准

标准	氯酸盐 (mg/L)	亚氯酸盐 (mg/L)	溴酸盐 (mg/L)	二氯乙酸 (mg/L)	三氯乙酸 (mg/L)
《生活饮用水卫生标准》 (GB 5749-2006)	0.7	0.7	0.01	0.05	0.1
WHO《饮用水水质准则》	0.7	0.2	0.01	0.05	0.2
美国环保署 USEPA22-R-04-005 《国家饮用水水质标准》	1.0	1.0	0.01	0.06	0.06
俄罗斯国家饮用水卫生标准	0.2	0.2	0.3	—	—
欧盟饮用水水质指令 (98/83/EC)	—	—	0.01	—	—
澳大利亚饮用水指南	—	0.3	—	—	—
日本饮用水水质标准	—	—	—	0.04	0.3

普遍认为氯酸盐、溴酸盐、亚氯酸盐、二氯乙酸和三氯乙酸等在地表水和地下水中一般不存在，但随着这类物质的广泛应用以及检测技术的发展，该类物质在许多调查研究中有检出。结果如表 2 所示。不同水质中该类物质均有检出，因此尽快建立简便快捷的检测方法，完善不同水质的质量标准迫在眉睫。

表 2 国内外不同水质中的检出情况

地点	浓度水平	备注
英国地下水蓄水层 ^[16]	溴酸盐 2 mg/L	
美国洛杉矶两处水库 ^[17]	溴酸盐 68 μg/L 和 106 μg/L	
菲律宾马尼拉 ^[18]	自来水中溴酸盐 7~138 μg/L 两条河流平均溴酸盐浓度 15~80 μg/L 地下水和废水样品中溴酸盐分别为 246 μg/L 和 342 μg/L	
北京饮用水厂源水 ^[19]	溴酸盐 0.6~2.2 μg/L	
辽宁细河浅层地下水 ^[20]	溴酸盐 15~31 μg/L	
淄博某污水处理厂进口 化工厂废水 ^[21]	二氯乙酸 3.24 μg/L 三氯乙酸 5.65 μg/L 二氯乙酸 15.7 μg/L 三氯乙酸 12.9 μg/L	
北京饮用水 ^[22]	氯酸盐 0.0545~0.0610 μg/L; 亚氯酸盐 0.0418~0.0509 μg/L	7 组水样同时测定

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

主要国家及国际组织的相关标准分析方法对氯酸盐、亚氯酸盐、溴酸盐、二氯乙酸和三氯乙酸的检测方法标准，如表 3 所示，可见美国材料与试验协会（ASTM）、国际标准化组织（ISO）、美国环保署（EPA）等国外标准中主要应用离子色谱法测定氯酸盐、亚氯酸盐和溴酸盐。但二氯乙酸和三氯乙酸的测定方法主要是德国标准化学会推荐的衍生气相色谱法，与我国《生活饮用水标准检验方法 消毒副产物指标》（GB/T 5750.10-2006）对二氯乙酸和三氯乙酸推荐的标准方法相同。

表 3 国外现有测定标准/推荐方法汇总

来源	方法名	使用仪器	适用范围	种类	测定范围/检出限
美国材料与试验协会 (ASTM)	ASTM D6581-12 Standard Test Methods for Bromate, Bromide, Chlorate, and Chlorite in Drinking Water by Suppressed Ion Chromatography	化学抑制离子色谱 / 电解抑制离子色谱	原水、饮用水、瓶装水	亚氯酸盐 氯酸盐 溴酸盐	化学抑制型：亚氯酸盐 5~500 μg/L；溴酸盐 5~250 μg/L；氯酸盐 5~500 μg/L 电抑制型：亚氯酸盐 20~1000 μg/L；溴酸盐 1~30 μg/L；氯酸盐 20~1000 μg/L 检出限根据进样量不同而不同
	ASTM D6581-2008 Standard Test Methods for Bromate, Bromide, Chlorate, and Chlorite in Drinking Water by Suppressed Ion	化学抑制离子色谱 / 电解抑制离子色谱	瓶装水直饮水	溴酸盐 氯酸盐 亚氯酸盐	化学抑制型：亚氯酸盐 20~500 μg/L；溴酸盐 5~30 μg/L；氯酸盐 20~500 μg/L 电抑制型：亚氯酸盐 20~1000 μg/L；溴酸盐 1~30 μg/L；

来源	方法名	使用仪器	适用范围	种类	测定范围/检出限
	Chromatography				氯酸盐 20~1000 µg/L 检出限根据进样量不同而不同
国际标准化组织 (ISO)	ISO Method 11206: 2011(E) Water quality-Determination of dissolved bromate-Method using Ion Chromatography (IC) and post column reaction (PCR)	离子色谱 接柱后反应单元, 紫外检测器检测	饮用水、原水、中水、地表水、部分处理水、游泳池水	溴酸盐	检出限为 0.5 µg/L 线性范围是 0.5~5.0 µg/L
	ISO 10304-4: 1997 Water quality - Determination of dissolved anions by liquid chromatography of ions - Part 4: Determination of chlorate, chloride and chlorite in water with low contamination	离子色谱法	低污染水	氯酸盐 亚氯酸盐	—
美国环保署 (EPA)	Method 321.8 Determination of Bromate in Drinking Waters by Ion Chromatography Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry	离子色谱 串联电感 等离子体 质谱	饮用水	溴酸盐	—
	Method 302.0: Determination of Bromate in Drinking using two-Dimensional ion chromatography with suppressed conductivity detection	二维离子 色谱/电 导检测器	饮用水	溴酸盐	检出限: 进样量 1.0 ml, 检出限为 0.12 µg/L。 线性范围: 0.15~15 µg/L。
	Method 317.0 Determination of inorganic Oxyhalide Disinfection by-products in drinking water using ion chromatography with the addition of a postcolumn reagent for trace Brmate Analysis	离子色谱 接柱后反应单元, 紫外检测器检测	试剂水、地表水、地下水、直饮水、原水	痕量溴酸盐 氯酸盐 亚氯酸盐	检出限: 溴酸盐 0.12 µg/L (含柱后反应单元紫外检测); 氯酸盐 0.62 µg/L (含柱后反应单元); 亚氯酸盐 0.45 µg/L (没有柱后反应单元)
	Method 300.1 Determination of inorganic Anions in Drinking Water by	离子色谱 /电导检测器	试剂水、地表水、地下水、	溴酸盐 氯酸盐 亚氯酸盐	检出限: 亚氯酸盐 1.44 µg/L; 溴酸盐 0.98 µg/L; 氯酸盐 1.32 µg/L。

来源	方法名	使用仪器	适用范围	种类	测定范围/检出限
	Ion Chromatography PartB		直饮水		
	Method 326.0 Determination of inorganic Oxyhalide Disinfection by-products in drinking water using ion chromatography incorporating the addition of a suppressor acidified postcolumn reagent for trace Brmate Analysis	离子色谱 接抑制酸化柱后反应单元/ 电导检测器	饮用水	溴酸盐 氯酸盐 亚氯酸盐	检出限：亚氯酸盐 2.0 µg/L； 溴酸盐 1.2 µg/L；氯酸盐 1.7 µg/L。
德国标准化学会(DIN)	DIN EN ISO 23631-2006 German standard methods for the determination of water, waste water and sludge - Jointly determinable substances (group F) - Part 25: Determination of dalapon, trichloroacetic acid and selected haloacetic acids by gas chromatography (GC-ECD and/or GC-MS)	气相色谱 ECD 检测器/气相色谱质谱	试剂水 废水 污泥	三氯乙酸	液液萃取衍生化，与 GB/T 5750.10-2006 中氯乙酸的测定方法相同。

3.2 国内相关分析方法研究

3.2.1 国内现有相关标准方法和文献方法研究

现行国内针对五种阴离子的标准测定方法如表 4 所示。针对五种目标阴离子有不同的测定方法，GB/T 5750.10-2006 中规定亚氯酸盐、氯酸盐、溴酸盐为离子色谱法，同时亚氯酸盐和氯酸盐也有碘量法，HJ 551-2016 是针对纺织废水中亚氯酸盐的连续滴定碘量法，而二氯乙酸和三氯乙酸两种氯代乙酸则只有气相色谱的方法，HJ 758-2015 也是针对氯代乙酸的气相色谱法。现行离子色谱方法的适用范围仅为生活饮用水和水源水，且缺少同一方法测定五种目标物的便捷方法。

表 4 国内现行相关标准分析方法

适用范围	目标化合物	标准名称及标准号	分析方法	方法指标
生活饮用水	亚氯酸盐 氯酸盐	GB/T 5750.10-2006	碘量法	取样量为 100 ml 时，亚氯酸盐检出限为 0.04 mg/L； 取样量为 15 ml 时，氯酸盐检出限为 0.23 mg/L。

适用范围	目标化合物	标准名称及标准号	分析方法	方法指标
生活饮用水及水源水	亚氯酸盐 氯酸盐	生活饮用水标准检验方法 消毒副产物指标	离子色谱法	进样量为 200 μl 时, 亚氯酸盐检出限为 2.4 $\mu\text{g/L}$, 氯酸盐检出限为 5.0 $\mu\text{g/L}$ 。混合标准溶液线性范围 0~500 $\mu\text{g/L}$ 。
生活饮用水及水源水	溴酸盐		离子色谱法	AS19 柱;进样量为 500 μl 时, 检出限为 5.0 $\mu\text{g/L}$ 。 A5-250 柱: 进样量为 40 μl 时, 检出限为 5.0 $\mu\text{g/L}$ 。 AS9-HC 柱: 进样量为 100 μl 时, 检出限为 5.0 $\mu\text{g/L}$ 。 线性范围是 5~100 $\mu\text{g/L}$ 。
饮用水 水源水	二氯乙酸 三氯乙酸		气相色谱 ECD 检测器	取样量为 25 ml 时, 二氯乙酸和三氯乙酸的最低检测浓度为 2.0 $\mu\text{g/L}$ 和 1.0 $\mu\text{g/L}$ 。5 个实验室测定标准偏差分别为 5.4%和 3.8%。回收率 91~98%。
地表水、地下水、生活污水工业废水	二氯乙酸和三氯乙酸等 9 种卤代乙酸	HJ 758-2015 水质 卤代乙酸类化合物的测定 气相色谱法	气相色谱 ECD 检测器	当取样量为 40 ml 时, 检出限均为 2 $\mu\text{g/L}$ 。 线性范围是 10~200 $\mu\text{g/L}$ 。
使用亚漂工艺的纺织染整工业废水	亚氯酸盐	HJ551-2016 水质 二氧化氯和亚氯酸盐的测定 连续滴定碘量法	连续滴定碘量法	当取样量为 150 ml 时, 亚氯酸盐 (以亚氯酸根计) 的方法检出限为 0.08 mg/L, 测定下限为 0.32 mg/L。

目前对五种目标阴离子的测定方法除表 4 所示的标准方法外, 相关国内文献对溴酸盐、氯酸盐、亚氯酸盐的测定方法主要有离子色谱法、离子色谱-串联质谱法、比色法、高效液相色谱、液相色谱/ICP-MS 联用、液相色谱-质谱法、修饰电极法等。国内二氯乙酸和三氯乙酸的测定方法主要有离子色谱法、离子色谱-串联电喷雾质谱法、气相色谱法、气相色谱-质谱法、超高效液相色谱法、超高效液相色谱-串联质谱等, 具体如表 5 所示。

考虑到氯酸盐、亚氯酸盐、溴酸盐、二氯乙酸和三氯乙酸在水中均以阴离子形式存在, 故考虑选用离子色谱法对其进行同时测定。在地表水、地下水、生活污水、废水以及未知消毒手段的饮用水进行测定时, 选用离子色谱法同时测定可大幅提高监测工作效率。且该方法在相关文献中也有报道, 总站也在 2015 年选用离子色谱法同时测定了这五种物质, 检出限满足质量标准限值要求, 为该标准的研究奠定了基础。

表 5 国内相关文献方法比较

介质	目标化合物	分析方法	方法指标
饮用水 ^[23]	溴酸盐、亚氯酸盐、氯酸盐	离子色谱法	方法的线性相关系数 $r > 0.9993$, 相对标准偏差 $RSD < 0.6\%$, 样品加标回收率为 92.8%~118%。
瓶装水 ^[24]	溴酸盐和高氯酸盐	离子色谱-串联质谱法	对高氯酸盐和溴酸盐的检出限 ($S/N=3$) 分别为 0.01 $\mu\text{g/L}$ 和 0.1 $\mu\text{g/L}$, 线性相关系数分别是 $r=0.9990$ 和 $r=0.9998$ 。相对标准偏差 (RSD) 分别为 1.2% 和 0.9%。 加标回收率分别在 101.0%~116.5% 之间和 87.5%~

介质	目标化合物	分析方法	方法指标
			118.9%之间。
自来水 ^[25]	亚氯酸盐	便携式比色计	加标回收率为95%~103%。
饮用水 ^[26]	溴酸盐	气相色谱法	方法的最低检出限为 4.9×10^{-4} mg/L。RSD为2.9%~4.9%，加标回收率为92.1%~100.0%。
矿泉水 ^[27]	溴酸盐	高效液相色谱 (柱前衍生)	方法的回收范围是98%~105%，相对标准偏差符合检测要求；检出限为0.001 mg/L。
包装饮用水 ^[28]	溴酸盐	HPLC-ICP-MS	回收率在95.9%~97.9%之间，相对标准偏差在1.7%~2.4%之间。
饮用水 ^[29]	溴酸盐和高氯酸盐	液相色谱-质谱	线性范围均为1.0~200.0 ng/ml，方法检出限均为1.0 ng/ml。加标回收率在89.2%~97.1%。RSD在3.5%~14.2%。
实验室废水， 雨水，湖水， 江水 ^[30]	溴酸盐	聚合物/碳纳米管 网孔结构负载硅 钨酸修饰电极	线性范围为 1.0×10^{-8} ~ 1.0×10^{-4} mol/L，检出限达 7.0×10^{-9} mol/L。回收率在98.4%~104%之间。
饮用水 ^[31]	二氯乙酸三氯乙酸	离子色谱法	二氯乙酸、三氯乙酸的检出限分别为5.11和14.32 μ g/L，回收率在85.0%~103%
自来水 ^[32]	二氯乙酸三氯乙酸	离子色谱-串联电 喷雾质谱法	二氯乙酸和三氯乙酸的检出限分别为0.053 μ g/L和0.46 μ g/L。标准偏差小于7%，回收率在86.7%~119%之间。
饮用水 ^[33]	卤乙酸	气相色谱法	检测限是0.05~5 ng/ml，回收率为82.5%~116.5%，相对标准偏差RSD小于3.5%。
饮用水 ^[34]	卤乙酸	顶空气相色谱法	检出限在0.05 μ g/L~0.61 μ g/L。回收率在88.4%~105%，相对标准偏差在4.6%~3.9%。
饮用水 ^[35]	卤乙酸	气相色谱-质 谱法	检出限为0.06 μ g/L~0.21 μ g/L，加标回收率为78.8%~103.9%，相对标准偏差RSD为4.8%~5.1% (n=6)。
污水 ^[36]	卤乙酸	超高效液相色谱 -串联质谱	检出限和定量下限分别为0.02~0.26 μ g/L和0.05~0.86 μ g/L，室内和室间相对标准偏差分别为1.4%~10.0%和1.7%~10.0%。加标回收率为85.2%~107.8%。
饮用水 ^[37]	亚氯酸盐、氯酸盐、溴酸盐、二氯乙酸、三氯乙酸	离子色谱法	进样量为500 μ l时，五种消毒副产物检出限依次为0.43 μ g/L、0.78 μ g/L、0.68 μ g/L、1.04 μ g/L和1.53 μ g/L。加标量为10 μ g/L时，回收率97.6%~105.6%。
工业废水自来水 ^[38]	亚氯酸盐、氯酸盐、溴酸盐、二氯乙酸、三氯乙酸	离子色谱法	进样量为500 μ l时，五种消毒副产物检出限依次为1.2 μ g/L、1.0 μ g/L、1.1 μ g/L、2.2 μ g/L和2.8 μ g/L。选用Ba/Ag/H固相萃取柱去除常见阴离子干扰，做了样品保存实验。

3.2.2 离子色谱法与国内相关标准方法的比对研究

五种目标阴离子中，氯酸盐、亚氯酸盐、溴酸盐的现有标准分析方法均是离子色谱法，而二氯乙酸和三氯乙酸则是衍生化的气相色谱法，同时关于气相色谱法测定二氯乙酸和三氯乙酸的方法文献，将国标的方法进行了优化^[39]，以硫酸-甲醇（20+80）溶液作衍生化试剂，加入氯化钠，衍生温度为50℃，将标准方法的适用范围扩展到海水、污水处理厂进口水和

化工废水。国内也有文献研究了气相色谱和离子色谱法测定二氯乙酸的方法比对^[40]，选取了6种样品分别使用气相色谱法和离子色谱法进行分析，并对样品测定结果数据用t检验统计学分析，得到 $t=1.65$ ，选择 $\alpha=5\%$ 显著性水平作为判别标准，查t分布双侧临界值表，当 $\nu=n-1=5$ 时， $t(0.05,5)=2.571$ ，因为 $1.65<2.571$ ，说明两种方法测定水中的二氯乙酸系统误差在允许范围之内，无显著性差异，具有良好的一致性。离子色谱的前处理方法简单，不需要衍生，避免了衍生试剂对操作人员带来潜在危害，并且离子色谱法比气相色谱法线性范围宽、精密度高，当水样干净且二氯乙酸浓度大于 $10\mu\text{g/L}$ 时离子色谱更具优势。气相色谱则比离子色谱的检出限低，适合二氯乙酸含量较低的水样，且准确度高。

因此两种方法各有优缺点，在实际工作中可根据实际情况选择适宜的分析方法。

3.3 与本标准的关系

现行对氯酸盐、亚氯酸盐、溴酸盐、二氯乙酸和三氯乙酸的标准测定方法在《生活饮用水标准检验方法 消毒副产物指标》(GB/T 5750.10-2006)的适用范围仅是饮用水和水源水，不适用于基质复杂的生活污水、废水及某些地表水、地下水等水质。检索了国外的相关标准方法，同样大多是对饮用水进行测定，其对实际样品的前处理方式仅仅是过 $0.22\mu\text{m}$ 滤膜，这种方法显然不适用于干扰较多且基质复杂水样的测定，因此亟需研究更为普适性的水样前处理方法，建立适合于污水、废水、地表水和地下水中的氯酸盐、亚氯酸盐、溴酸盐、二氯乙酸和三氯乙酸同时测定的便捷方法。

本标准参照 GB/T 5750.10-2006、ASTM D6581 等国内外关于测定氯酸盐、亚氯酸盐、溴酸盐的离子色谱法，以及相关国内文献(表5)对五种阴离子的离子色谱测定方法，进一步细化了测定步骤、扩展了方法适用范围、完善了干扰和消除实验、并且选择了7家实验室对方法进行了适用性验证。

4 标准制订的基本原则和技术路线

4.1 标准制订的基本原则

本标准依据《国家环境保护标准制修订工作管理办法》、《标准编写规则 第4部分：化学分析方法》(GB/T 20001.4-2001)、《标准化工作导则》(GB/T 1.1-2000)及《环境监测 分析方法标准制订技术导则》(HJ 168-2010)的要求，以《生活饮用水标准检验方法 消毒副产物指标》(GB/T 5750.10-2006)中亚氯酸盐、氯酸盐和溴酸盐测定的离子色谱法为基础，结合国内同行业已使用的较成熟的参考文献。制定符合我国现阶段分析能力的分析方法。标准制订的基本原则如下：

(1) 方法准确可靠，满足各项方法特性指标的要求。

通过至少6家验证实验室对方法进行验证，保证方法精密度和准确度良好，对实际样品加标样品进行测试，验证方法适用性。

(2) 方法具有普遍适用性，易于推广使用。

本方法所需的离子色谱仪在全国范围内的地市级环境监测部门、高校、科研院所等非常普及，且灵敏度高、检出限低，满足标准限值要求，操作简单易掌握；同时验证选用不同厂

家生产的仪器。

(3) 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。

目前国内《地表水环境质量标准》(GB 3838-2002)、《地下水质量标准》(GB/T 14848-2017)、《污水综合排放标准》(GB 8978-1996)、《城镇污水处理厂污染物排放标准》(GB 18918-2002)和《医疗机构水污染物排放标准》(GB 18466-2005)均未见到有关水质中氯酸盐、亚氯酸盐、溴酸盐、二氯乙酸和三氯乙酸五种污染物浓度的限值说明,故根据有关离子色谱法测定目标化合物标准、文献方法以及方法验证实验室的测定结果确定本方法的检出限,确保本标准方法能满足后续国内相关环保标准和环保工作的要求。

4.2 标准制订的技术路线

本标准的制定工作依据《环境监测 分析方法标准制修订技术导则》(HJ 168-2010)的要求执行。首先对国内外的分析方法进行调研,分析标准建立的可行性,然后通过一系列实验建立或完善样品采集、保存方法以及分析测试条件,考察化合物的干扰情况,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,技术路线见图1。

简单易操作的标准分析方法在环境监测实际工作中有明显的优势,离子色谱法操作简单易掌握,所需的分析仪器在全国范围内的地市级环境监测部门、高校、科研院所等非常普及,标准分析方法在全国范围内具备良好的普适性。

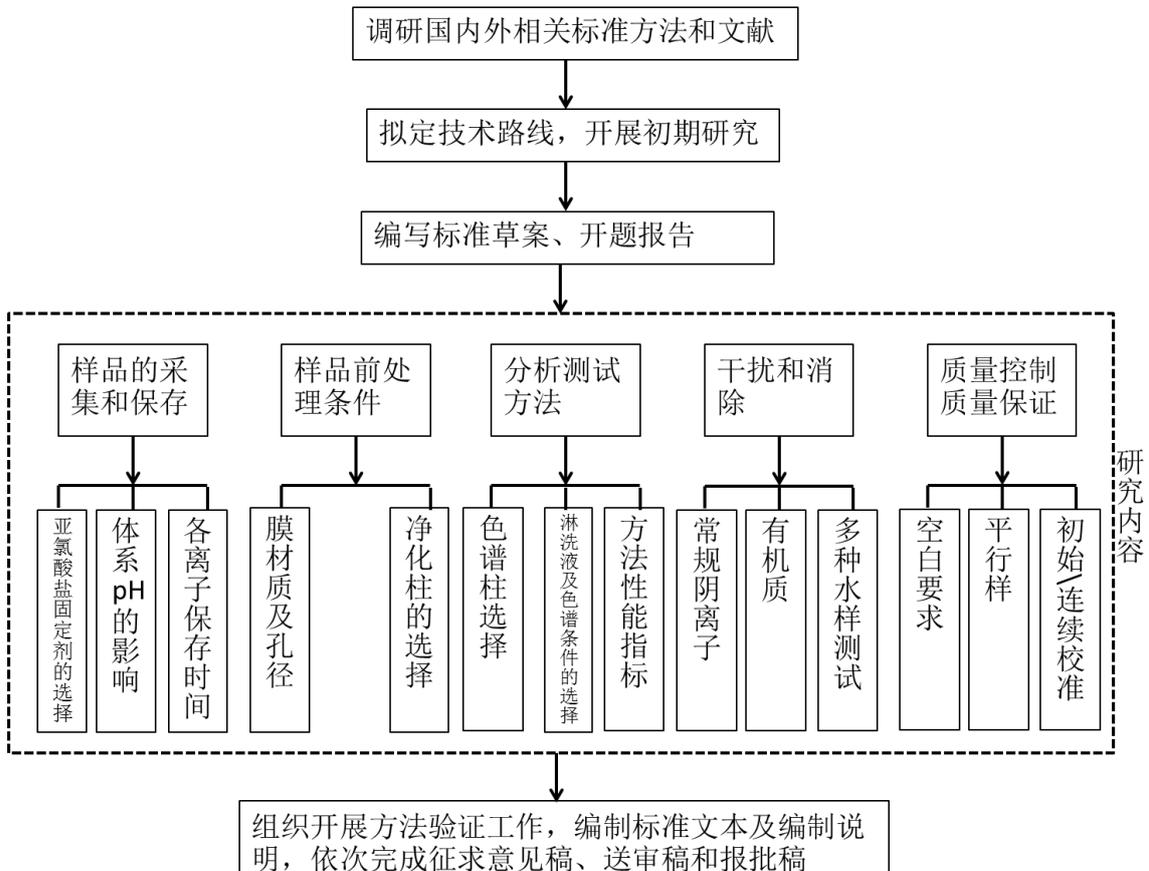


图1 技术路线图

5 方法研究报告

5.1 方法研究的目标

标准制定任务下达时指定的目标化合物为氯酸盐和溴酸盐，通过文献调研和实验室研究，发现亚氯酸盐、二氯乙酸和三氯乙酸也可同时测定，故本标准的目标化合物定为氯酸盐、亚氯酸盐、溴酸盐、二氯乙酸和三氯乙酸。

本标准拟建立适用于地表水、地下水、生活污水和工业废水中的氯酸盐、亚氯酸盐、溴酸盐、二氯乙酸和三氯乙酸的测定方法，并通过实际样品验证适用性。

目前国内《地表水环境质量标准》（GB 3838-2002）、《地下水质量标准》（GB/T 14848-2017）、《污水综合排放标准》（GB 8978-1996）、《城镇污水处理厂污染物排放标准》（GB 18918-2002）和《医疗机构水污染物排放标准》（GB 18466-2005）等均未见到有关水质中氯酸盐、亚氯酸盐、溴酸盐、二氯乙酸和三氯乙酸五种污染物浓度的限值说明，故本方法标准参照《生活饮用水卫生标准》、WHO《饮用水水质准则》或美国环保署USEPA22-R-04-005《国家饮用水水质标准》对五种目标化合物的限制要求以及文献方法和验证实验室的测定结果确定方法检出限，可为我国水环境质量相关标准的修订提供一定参考。

5.2 方法原理

样品中的目标化合物随淋洗液进入离子色谱分离柱分离，经电导检测器检测，保留时间定性，峰高或峰面积定量。

5.3 试剂和材料

本标准所用试剂除另有说明，分析时均使用符合国家标准和分析纯试剂，实验用水为不含目标物的纯水。各主要试剂浓度及配制方法如下：

5.3.1 乙腈（ CH_3CN ），色谱纯，用于碳酸盐体系淋洗液的配制。

5.3.2 氢氧化钠（ NaOH ），用于调节 pH 和标准溶液的配制。

5.3.3 硫脲（ $\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}$ ），用于亚氯酸盐的固定。

5.3.4 碳酸钠（ Na_2CO_3 ）：优级纯。使用前应与 $105^\circ\text{C} \pm 5^\circ\text{C}$ 烘干 2 h，置于干燥器中保存。用于碳酸盐淋洗液的配制。

5.3.5 碳酸氢钠（ NaHCO_3 ）：优级纯。使用前应置于干燥器中平衡 24 h。用于碳酸盐淋洗液的配制。

5.3.6 氯酸钠， $w(\text{NaClO}_3) \geq 99\%$ 。用于标准溶液的配制。

5.3.7 溴酸钠， $w(\text{NaBrO}_3) \geq 99\%$ 。用于标准溶液的配制。

5.3.8 亚氯酸钠， $w(\text{NaClO}_2) \geq 80\%$ 。用于标准溶液的配制。市售亚氯酸钠最优的纯度仅为 80%，因此用该试剂配制所得的标准溶液需要进行标定。

5.3.9 二氯乙酸， $w(\text{Cl}_2\text{CHCOOH}) \geq 99\%$ 。用于标准溶液的配制。

5.3.10 三氯乙酸， $w(\text{Cl}_3\text{CCOOH}) \geq 99\%$ 。用于标准溶液的配制。

5.3.11 氢氧化钠淋洗液贮备液： $w/w=50\%$ 。

准确称取 100.0 g 氢氧化钠（5.3.2），加入 100 ml 水，搅拌至完全溶解，于聚乙烯瓶中

静置 24 h, 4℃ 以下冷藏、避光和密封, 可保存 3 个月⁴¹。亦可购买市售溶液。

5.3.12 氢氧化钠溶液: $\rho(\text{NaOH}) = 40 \text{ g/L}$ 。

称取 1 g 氢氧化钠 (5.3.2), 用水溶解至 25 ml。

5.3.13 氢氧化钠溶液: $\rho(\text{NaOH}) = 0.004 \text{ g/L}$ 。

量取 0.10 ml 氢氧化钠溶液 (5.3.12) 加入到 1L 水中。因实验室纯水设备新制备纯水多为弱酸性, 加入少量氢氧化钠溶液后调整其 pH 到中性或弱碱性。

5.3.14 氯酸盐标准贮备液: $\rho(\text{ClO}_3^-) = 1000 \text{ mg/L}$ 。

准确称取氯酸钠 0.1290 g, 溶于少量水后移入 100 ml 容量瓶中, 用水定容至标线, 于 4℃ 以下冷藏保存。亦可购买市售有证标准溶液。

5.3.15 亚氯酸盐标准贮备液: $\rho(\text{ClO}_2^-) = 1000 \text{ mg/L}$ 。

称取亚氯酸钠 0.1680 g, 用少量氢氧化钠溶液溶解后移入 100 ml 容量瓶中, 用氢氧化钠溶液 (5.3.13) 定容至标线, 于 4℃ 以下冷藏避光保存。使用时可以参照《生活饮用水标准检验方法 消毒副产物指标》(GB/T 5750.10-2006) 中的“13.1 碘量法”, 具体步骤详见方法文本中附录 A, 对亚氯酸钠进行标定。亦可购买市售有证标准溶液。

5.3.16 溴酸盐标准贮备液: $\rho(\text{BrO}_3^-) = 1000 \text{ mg/L}$ 。

称取溴酸钠 0.1170 g, 溶于少量水后移入 100 ml 容量瓶中, 用水定容至标线, 于 4℃ 以下冷藏保存。亦可购买市售有证标准溶液。

5.3.17 二氯乙酸标准贮备液: $\rho(\text{DCAA}) = 1000 \text{ mg/L}$ 。

量取二氯乙酸 0.40 ml, 溶于少量水后移入 250 ml 容量瓶中, 用水定容至标线, 于 4℃ 以下冷藏保存。亦可购买市售有证标准溶液。

5.3.18 三氯乙酸标准贮备液: $\rho(\text{TCAA}) = 1000 \text{ mg/L}$ 。

称取三氯乙酸 0.1010 g, 溶于少量水后移入 100 ml 容量瓶中, 用水定容至标线, 于 4℃ 以下冷藏保存。亦可购买市售有证标准溶液。

标准溶液放置时间实验是用将配好的贮备液在不同时间稀释至 1.00 mg/L 后测定, 用当天绘制的标准曲线进行定量, 结果如图 2 所示, 可见贮备液配制后较稳定, 放置 4 个月时用其配制的 1.00 mg/L 标准溶液测定值依然稳定。4 个月后各目标物浓度稍有降低, 故最终确定贮备液的保存时间为 4 个月。

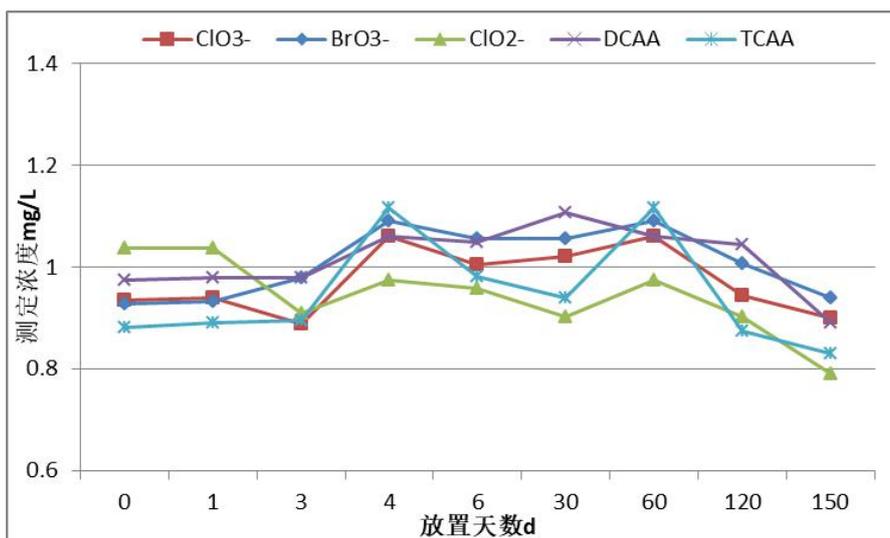


图 2 贮备液保存时间实验

5.3.19 混合标准中间液： $\rho(\text{ClO}_3^-) = 50.0 \text{ mg/L}$ 、 $\rho(\text{ClO}_2^-) = 20.0 \text{ mg/L}$ 、 $\rho(\text{BrO}_3^-) = 20.0 \text{ mg/L}$ 、 $\rho(\text{DCAA}) = 50.0 \text{ mg/L}$ 、 $\rho(\text{TCAA}) = 100 \text{ mg/L}$ 。

准确量取 5.00 ml 氯酸盐标准贮备液（5.3.14），适量（ $v \approx 2.00 \text{ ml}$ ）标定后的亚氯酸盐标准贮备液（5.3.15），2.00 ml 溴酸盐标准贮备液（5.3.16）、5.00 ml 二氯乙酸标准贮备液（5.3.17）和 10.0 ml 三氯乙酸标准贮备液（5.3.18）于 100 ml 容量瓶中，用氢氧化钠溶液（5.3.13）稀释定容至标线，4℃以下冷藏避光保存，可保存 14 d。

标准混合中间溶液放置时间实验是用将配好的混合中间液在不同时间稀释 10 倍后测定，用当天建立的标准曲线进行定量，结果如表 6 所示，放置 21 天内，只有亚氯酸盐回收率降至 70%左右，其他四种目标化合物回收率变化不大，故最终确定混合标准使用液的最佳保存时间为 14 d。

表 6 混合标准使用液放置时间的影响

放置天数	50.0 mg/L ClO ₃ ⁻ 回收率 (%)	20.0 mg/L BrO ₃ ⁻ 回收率 (%)	20.0 mg/L ClO ₂ ⁻ 回收率 (%)	50.0 mg/L DCAA 回收率 (%)	100 mg/L TCAA 回收率 (%)
0	100.3	100.4	100.3	100.3	100.5
4	99.0	98.2	97.9	99.8	99.4
5	102.7	104.3	96.3	102.0	101.4
7	100.2	105.0	91.2	102.0	100.4
14	98.5	100.5	85.0	98.0	101.2
21	97.6	98.8	70.1	97.6	100.2

5.3.20 混合标准使用液： $\rho(\text{ClO}_3^-) = 5.00 \text{ mg/L}$ 、 $\rho(\text{ClO}_2^-) = 2.00 \text{ mg/L}$ 、 $\rho(\text{BrO}_3^-) = 2.00 \text{ mg/L}$ 、 $\rho(\text{DCAA}) = 5.00 \text{ mg/L}$ 、 $\rho(\text{TCAA}) = 10.0 \text{ mg/L}$ 。

准确量取 10.0 ml 混合中间液于 100 ml 容量瓶中，用氢氧化钠溶液稀释定容至标线，于 4℃以下冷藏保存。同时对该使用液进行了保存实验的测定，配好后于 4℃以下冷藏避光保

存, 不同时间内测定, 结果如表 7 所示。放置 21 天内, 只有亚氯酸盐回收率降至 60%左右, 其他四种目标阴离子回收率变化不大, 故最终确定混合标准使用液的最佳保存时间为 7 d。

表 7 混合标准使用液放置时间的影响

放置天数	5.00 mg/L ClO_3^- 回收率 (%)	2.00 mg/L BrO_3^- 回收率 (%)	2.00 mg/L ClO_2^- 回收率 (%)	5.00 mg/L DCAA 回收率 (%)	10.0 mg/L TCAA 回收率 (%)
0	100.4	100.9	100.6	100.7	100.6
4	98.7	96.4	85.9	99.5	99.4
5	103.3	108.6	92.6	105.1	103.4
7	100.2	109.9	92.4	105.0	108.4
14	98.1	99.9	70.1	100.5	101.2
21	97.0	97.6	59.1	94.1	100.8

5.3.21 淋洗液。

5.3.21.1 碳酸盐淋洗液 I: $c(\text{Na}_2\text{CO}_3)=0.6\text{ mmol/L}$, $c(\text{NaHCO}_3)=0.6\text{ mmol/L}$ 。

准确称取 0.1272 g 碳酸钠 (5.3.4) 和 0.1008 g 碳酸氢钠 (5.3.5), 溶于适量水后全量转移至 2000 ml 容量瓶中, 用水稀释定容至标线, 混均。

5.3.21.2 碳酸盐淋洗液 II: $c(\text{Na}_2\text{CO}_3)=6.0\text{ mmol/L}$, $c(\text{NaHCO}_3)=1.8\text{ mmol/L}$, 10% 乙腈。

准确称取 1.2720 g 碳酸钠 (5.3.4) 和 1.0080 g 碳酸氢钠 (5.3.5), 溶于适量水后全量转移至 2000 ml 容量瓶中, 再添加 200 ml 乙腈 (5.3.1), 用水稀释定容至标线, 混均。

5.3.21.3 氢氧根淋洗液

1) 由淋洗液在线发生装置自动配置所需浓度。

2) 氢氧根淋洗液: $c(\text{OH}^-)=50\text{ mmol/L}$ 。

准确量取 5.20 ml 氢氧化钠淋洗液贮备液 (5.3.11) 于 2000 ml 容量瓶中, 用水稀释定容至标线, 混匀后立即转移至淋洗液瓶中, 可加氮气 (5.3.22) 保护, 以缓解碱性淋洗液吸收空气中的 CO_2 而失效。

注: 也可根据仪器型号及色谱柱说明书使用条件进行淋洗液配制。

5.3.22 氮气: 纯度 $\geq 99.999\%$ 。

5.4 仪器和设备

5.4.1 离子色谱仪, 具有电导检测器、抑制器, 抑制器可以有效抑制背景电导, 不同厂家抑制器降低背景电导的原理不同, 可根据仪器和色谱柱型号选用。

抑制器可选用电化学自循环抑制器, 也可选用抑制柱。若使用点化学自循环抑制器, 由于有机溶剂难电解, 淋洗液从检测器出来后进入到抑制器不能充分电解, 故抑制器部分最好外接水做再生液, 以免影响基线稳定性和背景电导的降低。实现方式是将检测器出口到抑制器进口的管路断开, 检测器出口的淋洗液直接排入废液瓶, 抑制器进口通过泵或用高压氮气通过压差外接去离子水。

5.4.2 色谱柱: 阴离子分离柱 (填料为聚二乙烯基苯/乙基乙烯苯/聚乙烯醇基质, 具有烷

基季铵或烷醇季铵功能团)和阴离子保护柱,一次进样可测定本方法规定的5种化合物,不受常见阴离子(F⁻、NO₃⁻、NO₂⁻、SO₄²⁻)的干扰。

由于市售少有五种目标化合物同时测定的色谱柱,经咨询国内外离子色谱柱厂家选用可用于溴酸盐测定的色谱柱,具体如表8所示,选用6种常见阴离子色谱柱,选择的原理是该色谱柱能同时分离氯酸盐、亚氯酸盐、溴酸盐、二氯乙酸和三氯乙酸,且不受常见阴离子(F⁻、NO₃⁻、NO₂⁻、SO₄²⁻)的干扰。经验证仅4号不能实现五种目标阴离子的同时测定,不能实现F⁻、ClO₂⁻、BrO₃⁻有效分离,色谱峰重叠;2号和3号可用等浓度淋洗液实现五种目标阴离子的测定;1号、5号和6号色谱柱对三氯乙酸的保留能力较强,需选用梯度淋洗条件。

表8 选用的离子色谱柱信息

色谱柱 厂家	色谱柱 编号	填料	功能基	尺寸	适用淋洗液体系
1	1	聚苯乙烯/二乙烯基苯	烷醇基季铵盐	250mm*4mm	氢氧根体系
	2	聚苯乙烯/二乙烯基苯	烷基/烷醇基季铵盐	250mm*4mm	碳酸盐或氢氧根体系
2	3	高聚物基球	/	250mm*4.6m m	碳酸盐体系
3	4	聚乙烯醇	季铵盐	150mm*4mm	碳酸盐体系
	5	聚乙烯醇	季铵盐	250mm*4mm	碳酸盐体系
4	6	/	季铵	250mm*4mm	碳酸盐体系

5.4.3 样品瓶:聚乙烯、聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)等塑料材质。最好一次性使用,避免交叉污染。若测定亚氯酸盐时用棕色瓶或用锡纸包裹避光使用。

5.4.4 针式微孔滤膜:孔径0.22 μm,亲水材质。

实验选用亲水PTFE、聚醚砜、混合纤维、尼龙等材质的微孔滤膜处理标准混合溶液,结果表明滤膜材质对标准混合溶液的测定不产生影响,因尼龙滤膜适用于有机溶剂,用于处理水质样品时阻力稍大,故推荐选用亲水的PTFE、聚醚砜或混合纤维等亲水性微孔滤膜。

常见微孔滤膜孔径包括0.22 μm和0.45 μm,考虑到0.22 μm微孔滤膜可去除微生物的干扰,且二氯乙酸和三氯乙酸属于有机酸,故最终沿用《生活饮用水标准检验方法 消毒副产物指标》(GB/T 5750.10-2006)的规定选择0.22 μm的微孔滤膜。

5.4.5 离子净化柱:Ag/Na柱、Ba柱,1~2.5 g,用于去除水样中的硫酸根离子、氯离子和重金属,且不改变样品的pH,选用1~2 ml的注射器可减少过滤阻力,控制淋洗速度。另使用前需用约10 ml实验用水洗涤,保持柱内填料表面浸润,再过滤样品,弃去前2 ml滤液。。

5.4.6 有机物净化柱:C₁₈、RP等同类净化柱,1~2.5 g,用于去除水样中的非极性有机物,主要适用于有机物含量较高的水样。

5.4.7 一般实验室常用仪器和设备,如移液器、容量瓶、烧杯等。

5.5 样品

5.5.1 样品的采集

按照 HJ/T 91 和 HJ/T 164 的相关规定进行样品的采集，调样品 pH 至 7 左右，4℃ 以下冷藏保存，若测定 ClO_2^- ，需避光存放，且每 250 ml 样品中加入 0.5 g 硫脲（5.3.3），其余阴离子的测定不必添加。

5.5.2 样品 pH 的影响

亚氯酸盐不稳定，《生活饮用水标准检验方法 消毒副产物指标》（GB/T 5750.10-2006）中用离子色谱法测定亚氯酸盐是通过吹入氮气和加入乙二胺作保护剂消除二氧化氯（ ClO_2 ）对分析的影响。但本方法适用的地表水、地下水、污水处理厂出口水、医院废水等，含 ClO_2^- 的概率较低，但其他的干扰依然存在，因此需通过亚氯酸盐的化学性质调整其保存时间。

亚氯酸盐具有强氧化性，如酸性水中含有二价铁离子等还原性物质时，会被还原生成 Cl^- ，反应方程式为 $\text{ClO}_2^- + 4\text{Fe}^{2+} + \text{H}^+ = \text{Cl}^- + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{Fe}^{3+}$ ，因此可以通过调节水样 pH 的方式调整亚氯酸盐的保存时间。王红伟等^[42]在研制五种消毒副产物控样品的同时研究了氯酸盐、亚氯酸盐、溴酸盐、二氯乙酸和三氯乙酸的稳定性，结果表明水样 pH 为 1.8 时，亚氯酸盐、溴酸盐和二氯乙酸的测定浓度均有所降低，故本实验将氯酸盐、溴酸盐、亚氯酸盐、二氯乙酸和三氯乙酸加标浓度分别 0.040 mg/L、0.010 mg/L、0.010 mg/L、0.020 mg/L 和 0.10 mg/L 的纯水、地表水、地下水和污水厂出口水等四种水样调节 pH，从中性到碱性看测定结果的变化，结果如图 3~图 6 所示，可见调整不同水质 pH 对五种目标物的测定影响不尽相同，pH 对标准溶液和地表水中五种阴离子的测定影响较小，而地下水和污水处理厂出口水则需要 pH 在 7 左右时亚氯酸盐和溴酸盐可以稳定存在，综合考虑，需保证采集水样 pH 在 7 左右，即采集水样保持中性。

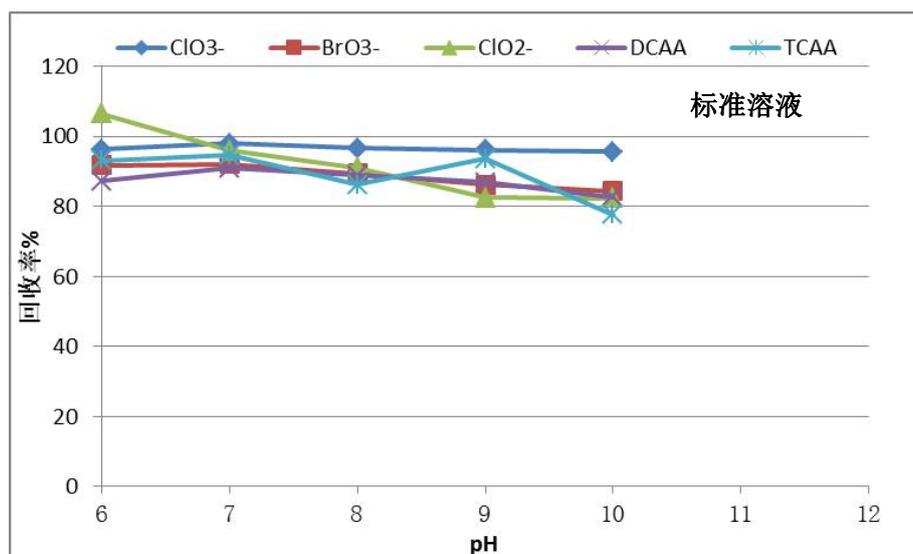


图 3 pH 对标准溶液中五种目标化合物回收率的影响

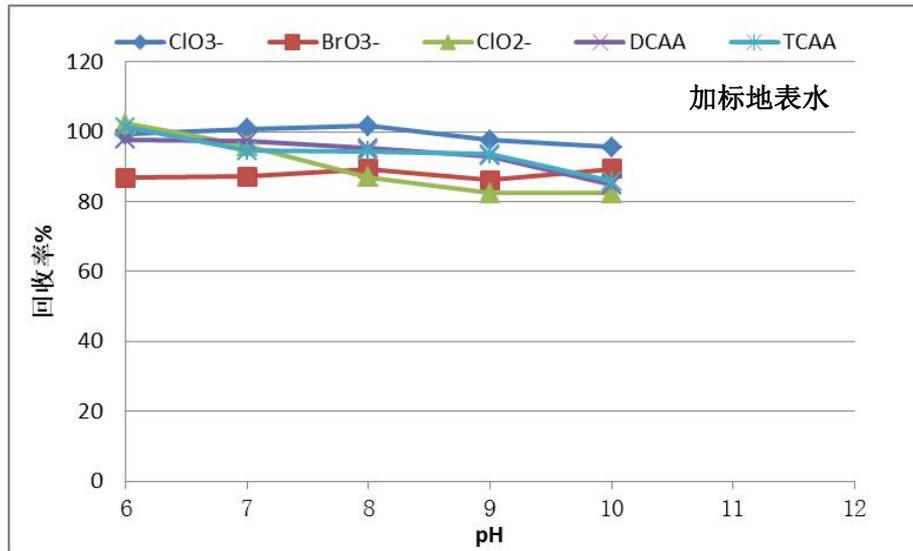


图 4 pH 对地表水中五种加标目标化合物回收率的影响

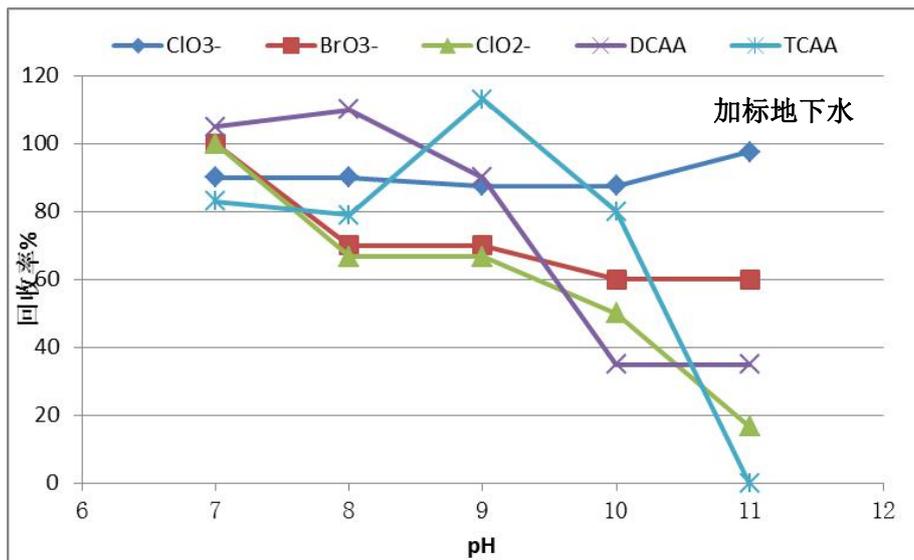


图 5 pH 对地下水中五种加标目标化合物回收率的影响

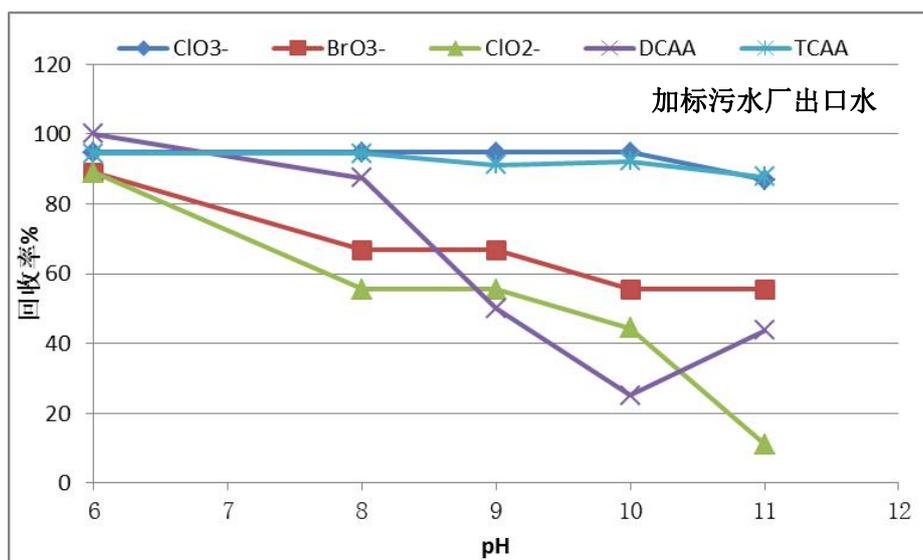


图 6 pH 对污水厂出口水中五种加标目标化合物回收率的影响

5.5.3 亚氯酸盐稳定剂的选择（种类及加入量）

根据亚氯酸盐的化学性质，其在酸性条件下氧化性较强，但在 5.5.2 讨论后的中性条件下，亚氯酸盐在其中放置一段时间后回收率同样会降低，甚至有些水样加入亚氯酸盐后立即测定所得的回收率在 50% 左右，显然加入的部分亚氯酸盐与水样中复杂的基质发生了氧化还原作用，因亚氯酸根里的氯化合价为+3，在氯的所有化合价中处于中间，因此其也可能与水样中存在的氧化性物质反应，也可能在中性条件被水样中的强还原性物质氧化，为找到合适的稳定剂，主要从《生活饮用水标准检验方法 消毒副产物指标》（GB/T 5750.10-2006）提到的乙二胺入手和具氧化性且不会引入离子干扰的双氧水。然而，乙二胺为限售的抑制爆产品，购买程序复杂，因此考虑选用与其结构类似的硫脲，其在中性条件下有温和的还原性，且对 Fe^{2+} 等还原性的金属离子有掩蔽作用。

选用标准溶液、地表水、污水处理厂出口水和药厂废水做条件实验。实验表明将双氧水的加入到标准溶液中即会在亚氯酸根之前出现干扰峰，使基线升高，如图 7 所示，显然影响 ClO_2^- 和 BrO_3^- 的准确定量。添加硫脲未对标准溶液五种阴离子的色谱峰产生干扰，但可以提高地表水、污水处理厂出口水和药厂废水中亚氯酸盐的回收率。向 50 ml 三种亚氯酸盐加标浓度均为 0.010 mg/L 的水样中添加不同质量的硫脲，放置 2 h 后测定，结果如图 8 所示，可见不同水样硫脲的对亚氯酸盐回收率的影响不同，硫脲的加入对纯水和地表水 1 中亚氯酸盐浓度的影响不大，回收率为 80%~120%，但对于地表水 2、污水处理厂出口水和药厂废水则在未加硫脲和硫脲添加量较少时亚氯酸盐回收率偏低，添加硫脲 10mg~100mg 后，亚氯酸盐回收率在 100% 左右，鉴于本条件实验样品数量有限，代表性不足，故最终选用硫脲的加入量为每 50 ml 样品中添加 100 mg。

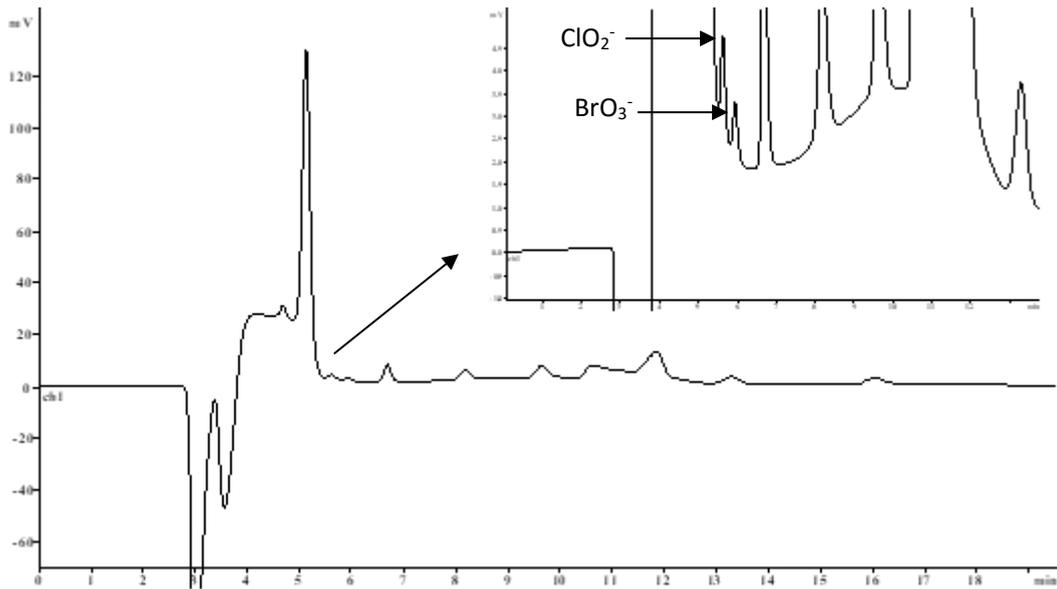


图7 碳酸盐体系中双氧水对测定的影响

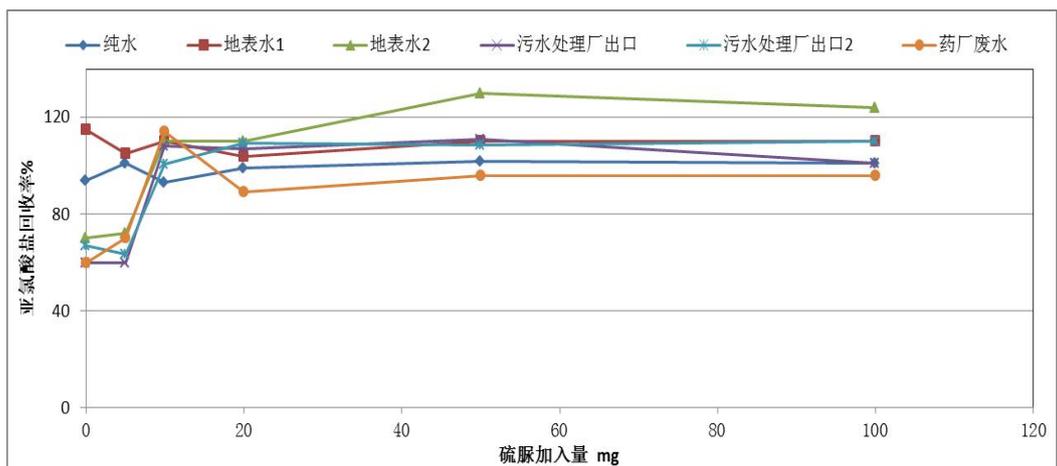


图8 硫脲加入量对亚硝酸盐回收率的影响

除 pH 和氧化还原性外, ClO_2^- 受紫外照射等影响也会产生分解, 文献研究表明亚硝酸盐在黑暗条件下的稳定性明显高于其他条件^[43], 因此在测定 ClO_2^- 时需避光。

5.5.4 净化柱的选择

水样中浓度较高的 Cl^- 和 SO_4^{2-} 会与目标离子色谱峰发生重叠, 因一般水样中 Cl^- 和 SO_4^{2-} 浓度较高, 五种目标阴离子含量较低, 相差 3~4 个数量级, 例如生活饮用水质量标准规定 Cl^- 和 SO_4^{2-} 浓度最大允许值为 250 mg/L, 生活污水和废水中的浓度值更高, 如蜜糖废水、制药废水等废水中 SO_4^{2-} 的浓度大多高于 3000 mg/L^[44]。

目前市售的 IC-Ba/Ag/H 离子净化柱对样品中的 Cl^- 和 SO_4^{2-} 有很好的去除效率, 可大幅降低 Cl^- 和 SO_4^{2-} 的浓度, 且不影响目标阴离子的定量分析。如图 9 所示, 某废水经 Ba/Ag/H 柱

固相萃取后，目标阴离子的峰型明显好转。

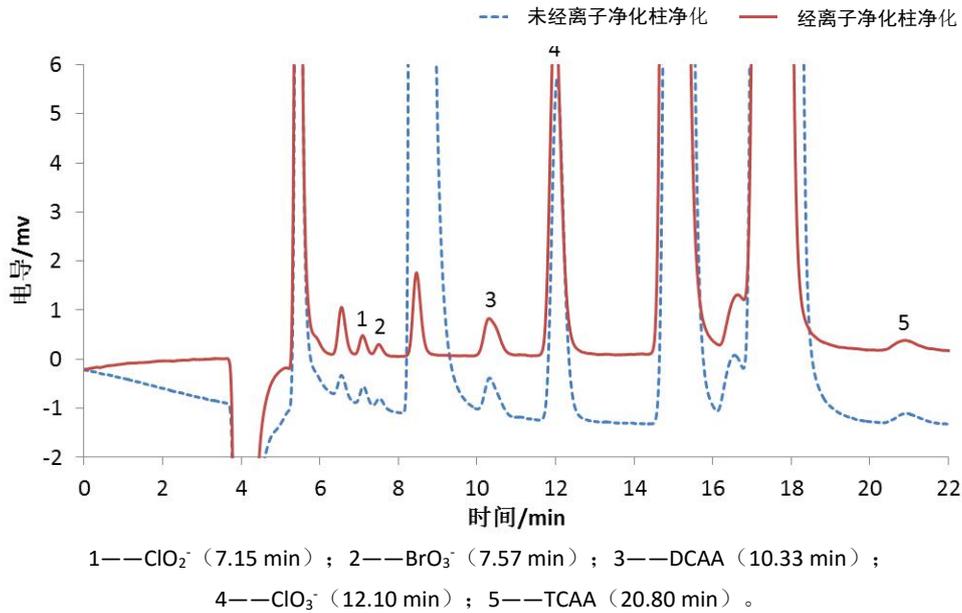


图9 某废水未经离子净化柱净化和经离子净化柱净化实验效果对比图

然而在实验过程中也发现使用H柱过滤后水样的pH变为弱酸性，使一些水样中的亚氯酸盐的回收率降低，因亚氯酸盐在酸性条件下稳定性差，故选用同等效果的Na柱进行替代。 C_{18} 柱主要用于疏水性有机物含量较高的水样^[45]，疏水性有机物含量较高会降低色谱柱寿命。地表水、地下水、污水厂出口水、药厂废水四种加标水样经过 C_{18} 和Ba/Ag/Na柱处理后的加标回收结果见表9，可见两种前处理柱对不同水样中五种目标化合物的测定不产生影响。

表9 不同加标水样经 Ba/Ag/Na 柱或 C_{18} 柱处理后的回收率

离子类型	加标量 (mg/L)	地表水 (%)		地下水 (%)		污水厂出口水 (%)		药厂废水 (%)	
		Ba/Ag/Na	C_{18}	Ba/Ag/Na	C_{18}	Ba/Ag/Na	C_{18}	Ba/Ag/Na	C_{18}
ClO_3^-	0.800	107	113	102	92.6	106	114	114	97.3
ClO_2^-	0.200	101	88.7	98.1	88.4	88.2	69.5	77.0	92.0
BrO_3^-	0.200	89.5	96.8	97.9	78.1	92.6	100	80.0	90.0
DCAA	0.400	104	96.6	98.2	93.9	101	88.2	93.6	99.5
TCAA	2.00	94.9	93.2	90.2	92.4	97.9	92.6	107	93.5

5.5.5 样品保存时间

文献对目标离子的稳定性研究早有相关报道^[24, 46]。在未加硫脲，且未调 pH 条件下，取纯水、自来水和某废水，分别加亚氯酸盐、氯酸盐、溴酸盐、二氯乙酸、三氯乙酸的高、中、低三种浓度（亚氯酸盐、二氯乙酸、三氯乙酸的具体浓度见图 10~图 12 中图例，氯酸盐的加标浓度为 0.050 mg/L、0.500 mg/L 和 1.50 mg/L，溴酸盐的加标浓度为 0.020 mg/L、

0.100 mg/L 和 0.200 mg/L)，连续监测 7 天， BrO_3^- 和 ClO_3^- 在三种水样中都很稳定，其他三种阴离子测定结果如图 10~图 12 所示。可见无论低中高浓度，五种离子在纯水中均很稳定，但自来水中的低浓度和中浓度 ClO_2^- 在加标后第二天回收率下降至 50% 和 65%，废水中的低、中、高浓度 ClO_2^- 在加标后第二天回收率分别下降至 0%、45% 和 68%。自来水和废水中的 DCAA 浓度则在第 2 天后开始下降，DCAA 回收率在第 4 天下降至 75%，TCAA 的回收率在第 3 天下降至 70%。

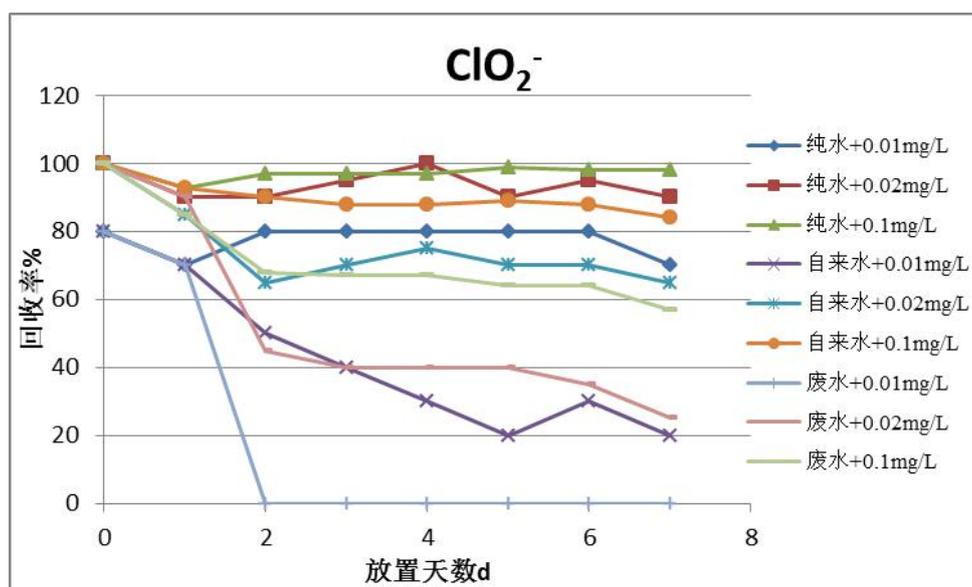


图 10 纯水、自来水和废水中低、中、高浓度 ClO_2^- 随时间的变化

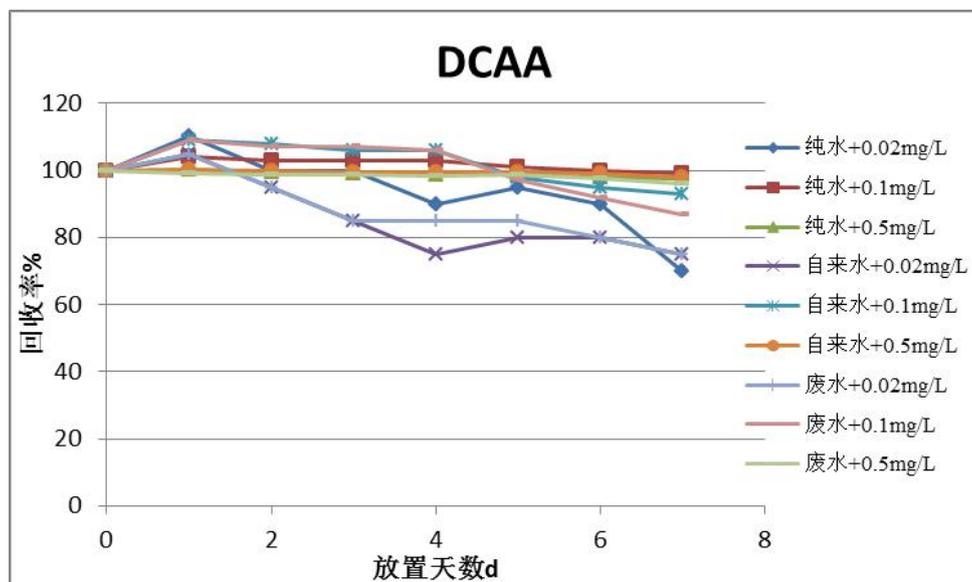


图 11 纯水、自来水和废水中低、中、高浓度 DCAA 随时间的变化

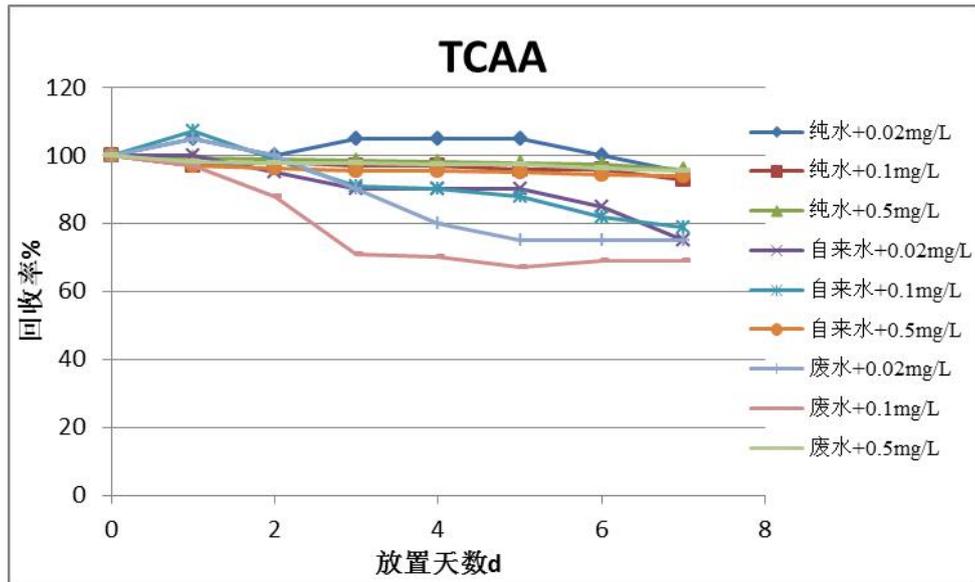


图 12 纯水、自来水和废水中低、中、高浓度 TCAA 随时间的变化

根据上述讨论的保存方法，以小时为节点讨论加标地表水、地下水、污水处理厂出水、医药废水四种水样中目标物的稳定性，每种水样加入低高两种浓度（“1”代表的加标浓度为曲线第2点的五种目标物浓度，“2”代表的加标浓度为曲线第4点的五种目标物浓度，具体见表14）的目标阴离子，结果如图13~图17所示，其中可见在48 h内，氯酸盐、溴酸盐、二氯乙酸和三氯乙酸的回收率变化均在65%~130%之间，只有亚氯酸盐在不同水质中的回收率不同，高浓度加标时回收率在70%~120%之间，但低浓度加标水样仅地表水和地下水中的亚氯酸盐回收率在70%~120%之间，而污水处理厂出水、医药废水中低浓度亚氯酸盐的稳定性则较差，在本实验室使用的水样中，污水处理厂出水低浓度亚氯酸盐的回收率在12小时左右降到60%以下，废水低浓度亚氯酸盐的回收率则在6小时左右即降到60%以下。

因此若测定工业废水或污水厂出水中的亚氯酸盐除要调pH和添加硫脲外，还需要尽快测定。氯酸盐和溴酸盐推荐的保存时间为7 d，二氯乙酸和三氯乙酸推荐的保存时间为2 d。

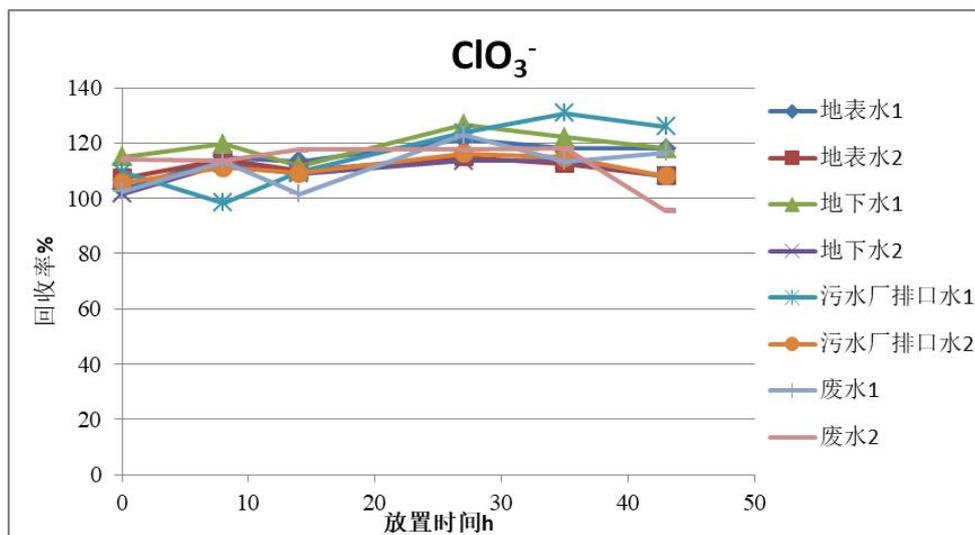


图 13 ClO_3^- 在不同实际样品中的回收率变化

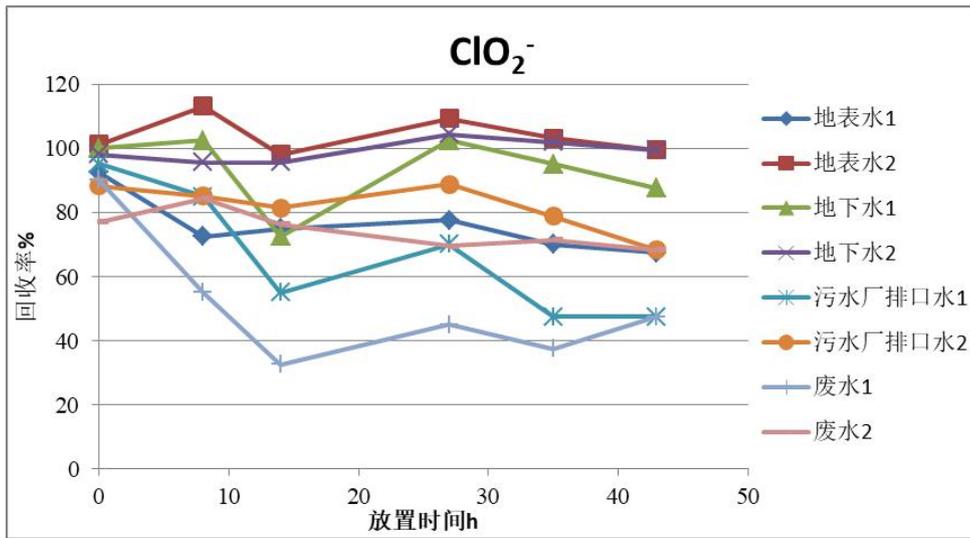


图 14 ClO_2^- 在不同实际样品中的回收率变化

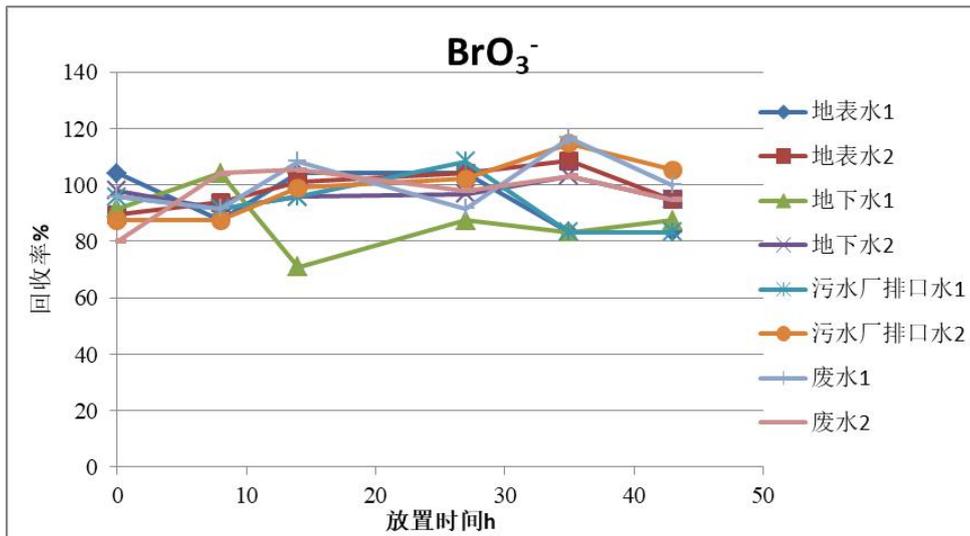


图 15 BrO_3^- 在不同实际样品中的回收率变化

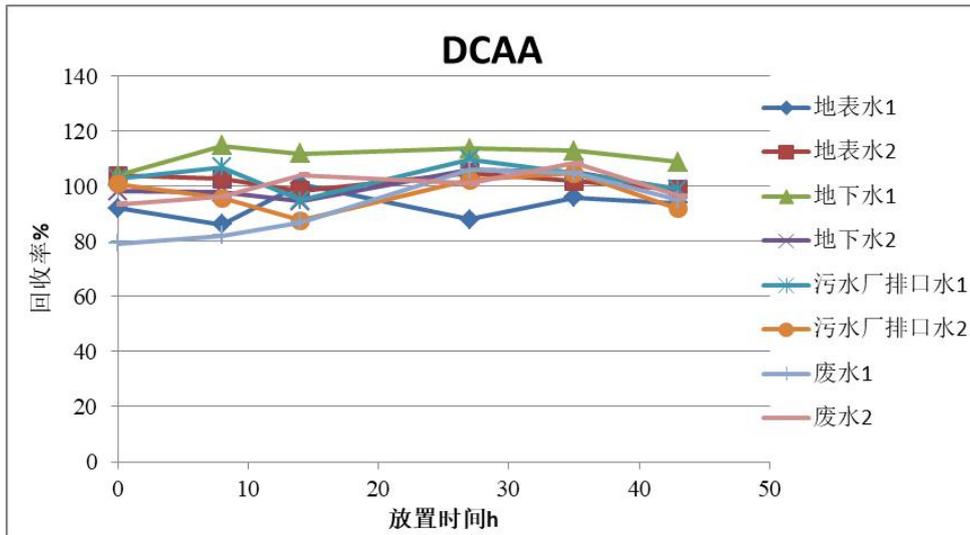


图 16 DCAA 在不同实际样品中的回收率变化

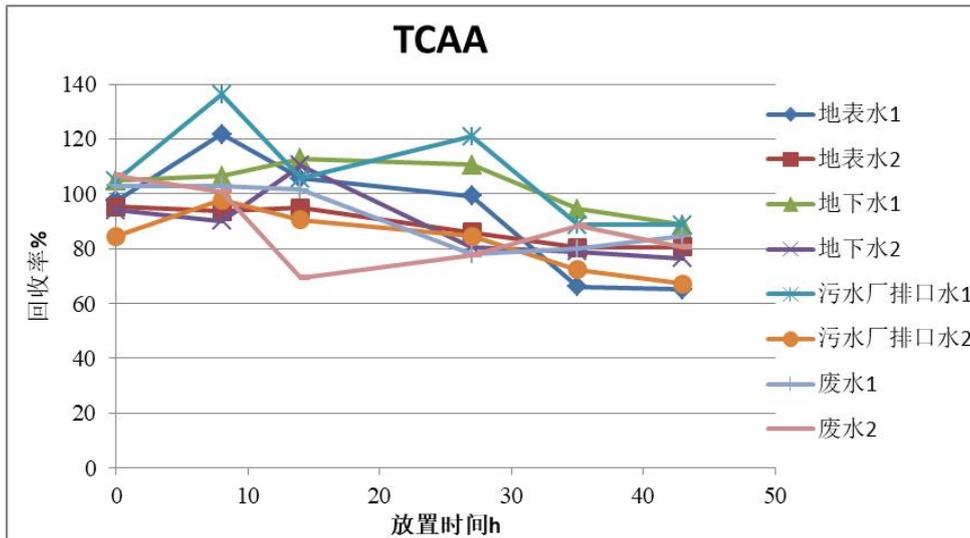


图 17 TCAA 在不同水质中的回收率变化

5.6 分析步骤

5.6.1 色谱条件的确定

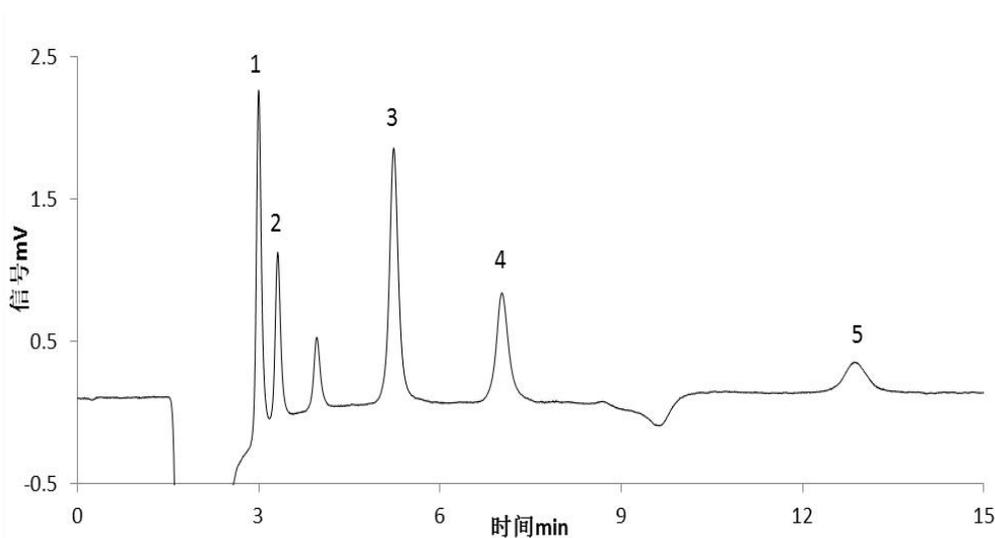
5.6.1.1 碳酸盐体系 I 的确定

选用 3 号色谱柱，根据推荐的淋洗液浓度，为提高分离度按照表 10 的三种浓度调整淋洗液浓度，结果如表 10 所示，淋洗液条件为 0.6 mmol/L NaCO₃+0.6 mmol/L NaHCO₃ 时，各离子分离度较好，且不受其他常规离子影响，因此最终确定的淋洗液条件为 0.6 mmol/L NaCO₃+0.6 mmol/L NaHCO₃。本体系使用的是国产色谱柱。

表 10 三种浓度淋洗液所对应的分离度

浓度 (mmol/L)	1.9 mmol/L NaCO ₃ 1.8 mmol/L NaHCO ₃	0.9 mmol/L NaCO ₃ 0.9 mmol/L NaHCO ₃	0.6 mmol/L NaCO ₃ 0.6 mmol/L NaHCO ₃
ClO ₂ 和 BrO ₃ ⁻ 的分离度	1.27	2.00	2.12
NO ₂ ⁻ 和 DCAA 的分离度	峰明显重叠	1.03	1.18
三氯乙酸和硫酸根的分度度	保留时间相差 2.5min SO ₄ ²⁻ 在 TCAA 后面	保留时间相差 10min SO ₄ ²⁻ 在 TCAA 后面	保留时间相差 10min SO ₄ ²⁻ 在 TCAA 后面

该淋洗液条件下五种阴离子的色谱图如图 18 所示。



1—ClO₂⁻; 2—BrO₃⁻; 3—DCAA; 4—ClO₃⁻; 5—TCAA。

注: $\rho(\text{ClO}_3^-) = 0.050 \text{ mg/L}$; $\rho(\text{ClO}_2^-) = 0.050 \text{ mg/L}$; $\rho(\text{BrO}_3^-) = 0.050 \text{ mg/L}$; $\rho(\text{DCAA}) = 0.050 \text{ mg/L}$; $\rho(\text{TCAA}) = 0.050 \text{ mg/L}$ 。

图 18 五种目标阴离子的离子色谱图 (碳酸盐体 I)

5.6.1.2 碳酸盐体系 II 的确定

(1) 淋洗液浓度的选择

ClO₂⁻ 和 BrO₃⁻ 保留时间比较相近, 所以 ClO₂⁻ 和 BrO₃⁻ 的分离度成为衡量分析方法的一个重要指标, 设定流速为 1 ml/min, 以色谱柱推荐的淋洗液条件为基础, 为提高分析效率, 故讨论改变淋洗液浓度。

应用混合标准溶液进行测定, 结果如表 11 所示, 可见淋洗液浓度 (尤其是碳酸钠浓度) 由 9 mmol/L 降至 4 mmol/L 时, ClO₂⁻ 和 BrO₃⁻ 的分离度仅由 1.32 升至 1.58, 变化不大, 但整体分析测定时间延长, 故综合考虑最初选择的淋洗液条件为 8.0 mmol/L Na₂CO₃ + 1.4 mmol/L NaHCO₃。

表 11 三种浓度淋洗液所对应的分离度

浓度 (mmol/L)	9.0 mmol/L Na ₂ CO ₃ + 1.6 mmol/L NaHCO ₃	8.0 mmol/L Na ₂ CO ₃ + 1.4 mmol/L NaHCO ₃	7.0 mmol/L Na ₂ CO ₃ + 1.2 mmol/L NaHCO ₃	4.0 mmol/L Na ₂ CO ₃ + 0.6 mmol/L NaHCO ₃
ClO ₂ ⁻ 和 BrO ₃ ⁻ 的 分离度	1.32	1.34	1.37	1.58

应用该条件对实际水样进行测定，发现二氯乙酸与亚硝酸盐的色谱峰重叠，硫酸根峰宽和峰高增加后与三氯乙酸的峰重叠，因此针对于常规阴离子含量较高的实际水样，上述用标准混合溶液讨论的淋洗液条件显然不妥，因此降低碳酸盐浓度至 4.0 mmol/L Na₂CO₃ + 0.6mmol/L NaHCO₃，浓度降低后硫酸盐和三氯乙酸的分离度改善，但二氯乙酸和亚硝酸盐的色谱峰依然重叠。因二氯乙酸、三氯乙酸属有机酸，淋洗液中有机溶剂的加入会有助于二氯乙酸的分离。

(2) 乙腈加入比例的选择

离子色谱常用的有机溶剂为乙腈，首先向 4.0 mmol/L Na₂CO₃ + 0.6 mmol/L NaHCO₃ 淋洗液中添加 10%的乙腈，发现二氯乙酸和亚硝酸盐从不能完全分开到分离度为 1.2，因此考虑调整乙腈的比例，结果如表 12 所示，乙腈比例增加至 12%时，亚硝酸盐和二氯乙酸的分离度升至 1.46，但三氯乙酸和硫酸根的分度逐渐降低，到乙腈加入比例增加至 12%时，分离度降至 1.73，综合考虑选用乙腈的加入比例为 10%。

表 12 乙腈加入比例的选择

乙腈加入比例%	1%	2%	5%	6%	8%	9%	9.5%	10%	12%
二氯乙酸和亚硝酸盐的分离度	峰重叠	峰重叠	峰重叠	峰重叠	峰重叠	1.20	1.20	1.18	1.46
三氯乙酸和硫酸根的分度	4.02	3.26	3.06	2.89	2.20	2.21	2.22	2.08	1.73

(3) 柱温的影响

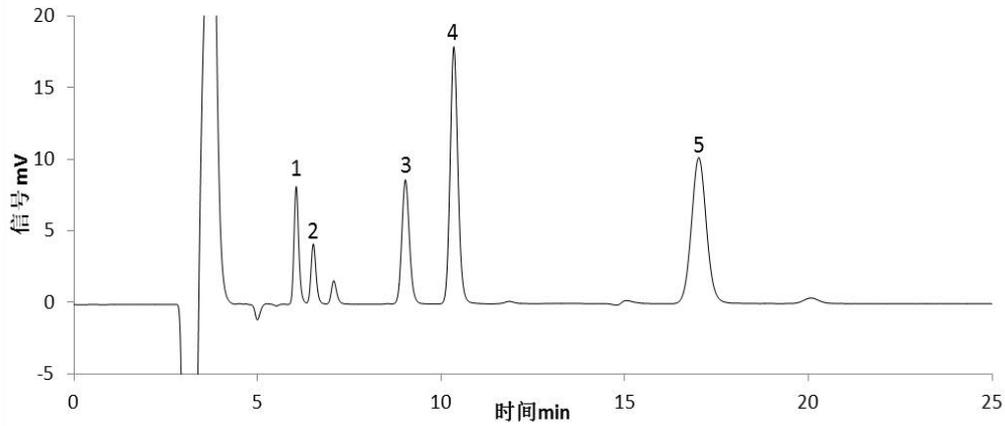
柱温不同对分离度也有一定影响，选用上述确定的碳酸盐浓度和乙腈加入比例，改变柱温，结果如表 13 所示，可见柱温的升高可有效改善二氯乙酸和亚硝酸盐的分离度、而对三氯乙酸和硫酸根的分度影响不大。结合离子色谱柱柱温的适用范围，确定柱温为 45℃。

表 13 柱温的选择

柱温 (°C)	30	35	40	45
二氯乙酸和亚硝酸盐的分离度	1.18	1.83	2.22	2.33
三氯乙酸和硫酸根的分度	2.08	2.03	2.09	2.15

(4) 色谱图

该淋洗液条件下五种阴离子的色谱图如图 19 所示，本体系使用的色谱柱是进口的碳酸盐体系阴离子色谱柱。



1— ClO_2^- ; 2— BrO_3^- ; 3—DCAA; 4— ClO_3^- ; 5—TCAA。

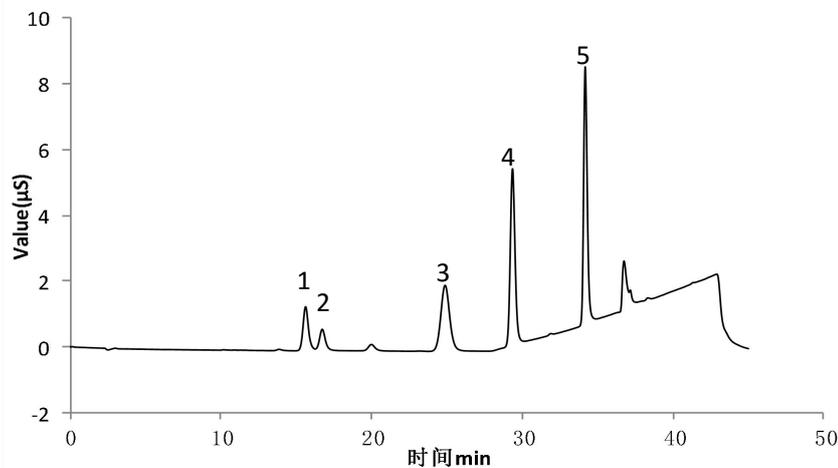
注： $\rho(\text{ClO}_3^-) = 0.800 \text{ mg/L}$; $\rho(\text{ClO}_2^-) = 0.200 \text{ mg/L}$; $\rho(\text{BrO}_3^-) = 0.200 \text{ mg/L}$; $\rho(\text{DCAA}) = 0.400 \text{ mg/L}$; $\rho(\text{TCAA}) = 2.00 \text{ mg/L}$ 。

图 19 五种目标阴离子的色谱图（碳酸盐体 II）

5.6.1.3 氢氧根体系的确定

由于氢氧根对强保留离子的洗脱能力弱于碳酸盐，且五种阴离子中三氯乙酸属于强保留离子，因此若使用氢氧根淋洗液体系，必须使用梯度淋洗条件才能实现五种目标阴离子的有效分离。亚氯酸盐和溴酸盐分离需要低浓度淋洗液，氯酸盐和三氯乙酸需要高浓度淋洗液。通过调整淋洗液浓度，最终确定的淋洗液条件是：流速：1.0 ml/min，梯度淋洗条件为：0 min~20 min: 5 mmol/L KOH, 20 min~40 min: 5 mmol/L KOH 升至 45 mmol/L KOH, 30 min~35 min: 5 mmol/L KOH，抑制型电导检测器，柱温 30℃，进样量：200 μl 。

该条件下对应的色谱图见图 20。



1—ClO₂⁻; 2—BrO₃⁻; 3—DCAA; 4—ClO₃⁻; 5—TCAA。

注: $\rho(\text{ClO}_3^-) = 0.800 \text{ mg/L}$; $\rho(\text{ClO}_2^-) = 0.200 \text{ mg/L}$; $\rho(\text{BrO}_3^-) = 0.200 \text{ mg/L}$; $\rho(\text{DCAA}) = 0.400 \text{ mg/L}$; $\rho(\text{TCAA}) = 2.00 \text{ mg/L}$ 。

图 20 五种目标阴离子的色谱图 (氢氧根体系)

5.6.2 标准曲线的建立

分别准确移取 0 ml、0.25 ml、0.50 ml、1.00 ml、5.00 ml、10.0 ml 混合标准使用液 (5.3.21) 置于一组 100 ml 容量瓶中, 用氢氧化钠溶液 (5.3.14) 稀释定容至标线, 混均。配制成 6 个不同浓度的混合标准系列, 标准系列质量浓度见表 14。按其浓度由低到高的顺序依次注入离子色谱仪, 记录峰面积 (或峰高)。以各离子的质量浓度为横坐标, 峰面积 (或峰高) 为纵坐标, 绘制标准曲线。可根据被测样品的浓度确定合适的标准系列浓度范围。三种参考条件下五种目标阴离子的校准曲线信息如表 15 所示。

表 14 标准系列的配制

单位: mg/L

	1	2	3	4	5	6
ClO ₃ ⁻	0.000	0.025	0.050	0.100	0.250	1.00
BrO ₃ ⁻	0.000	0.010	0.020	0.040	0.100	0.400
ClO ₂ ⁻	0.000	0.010	0.020	0.040	0.100	0.400
DCAA	0.000	0.025	0.050	0.100	0.250	1.00
TCAA	0.000	0.050	0.10	0.20	0.50	2.00

表 15 三种参考条件所得校准曲线信息

		碳酸盐体系 I	碳酸盐体系 II	氢氧根体系
ClO ₃ ⁻	校准曲线方程	$y = -6621 + 2.69 \times 10^5 x$	$y = 0.0133x + 0.0146$	$y = 0.893x - 0.007$
	相关系数	0.9991	0.9999	0.9998
ClO ₂ ⁻	校准曲线方程	$y = -158.6 + 1.64 \times 10^5 x$	$y = 0.0013x + 0.0025$	$y = 0.975x - 0.004$
	相关系数	0.9999	0.9997	0.9995
BrO ₃ ⁻	校准曲线方程	$y = -36.73 + 6.136 \times 10^4 x$	$y = 0.0256x + 0.0033$	$y = 0.557x - 0.001$
	相关系数	0.9998	0.9999	0.9999
DCAA	校准曲线方程	$y = -790.7 + 1.387 \times 10^5 x$	$y = 0.0351x + 0.0054$	$y = 0.475x - 0.001$

		碳酸盐体系 I	碳酸盐体系 II	氢氧根体系
	相关系数	0.9998	0.9998	0.9999
TCAA	校准曲线方程	$y=-5580+1.127\times 10^5x$	$y=0.0333x+0.0490$	$y=0.448x-0.020$
	相关系数	0.995	0.9998	0.9997

5.6.3 检出限

按照 HJ 168-2010 对检出限的测试要求，首先进行了实验室空白实验测试，选用实验用水，按照 5.6.2 标准溶液的测定步骤进行测试，测定结果为未检出。故方法检出限的测定选用低浓度标准溶液进行平行 7 次测定，按照样品分析的全部步骤，重复 n (≥ 7) 次空白试验，将各测定结果换算为样品中的浓度或含量，计算 n 次平行测定的标准偏差，按公式 (1) 计算方法检出限。

$$MDL = t(n-1, 0.99) \times S \quad (1)$$

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，自由度为 $n-1$ ，置信度为 99%，当 n 为 7 时， $t(n-1, 0.99) = 3.143$ 。本研究对不同标准溶液平行测定 7 次，所用浓度为估计检出限的 2~5 倍，计算标准偏差，三种淋洗液条件下，检出限结果见下表 16~表 18，方法检出限的最终确定还需要结合 7 家验证单位的验证结果。

表 16 方法检出限及测定下限(碳酸盐体系 I)

离子名称		ClO_2^-	BrO_3^-	DCAA	ClO_3^-	TCAA
测定结果 (mg/L)	1	0.0019	0.0052	0.0051	0.0104	0.0214
	2	0.0012	0.0057	0.0048	0.0104	0.0167
	3	0.0019	0.0057	0.0051	0.0104	0.0214
	4	0.0017	0.0042	0.0048	0.0104	0.0190
	5	0.0015	0.0052	0.0048	0.0097	0.0190
	6	0.0021	0.0052	0.0054	0.0091	0.0190
	7	0.0019	0.0057	0.0060	0.0097	0.0190
平均值 \bar{x} (mg/L)		0.0017	0.0053	0.0052	0.0100	0.0194

离子名称	ClO ₂ ⁻	BrO ₃ ⁻	DCAA	ClO ₃ ⁻	TCAA
标准偏差 S (mg/L)	0.0003	0.0005	0.0004	0.0005	0.0016
加标浓度 (mg/L)	0.002	0.005	0.005	0.010	0.020
t 值	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143
检出限 (mg/L)	0.001	0.002	0.002	0.002	0.006
测定下限 (mg/L)	0.004	0.008	0.008	0.008	0.024

表 17 方法检出限及测定下限(碳酸盐体系 II)

离子名称		ClO ₂ ⁻	BrO ₃ ⁻	DCAA	ClO ₃ ⁻	TCAA
测定结果 (mg/L)	1	0.0047	0.0049	0.0060	0.0055	0.0085
	2	0.0051	0.0049	0.0047	0.0055	0.0107
	3	0.0051	0.0045	0.0047	0.0050	0.0085
	4	0.0051	0.0053	0.0045	0.0055	0.0107
	5	0.0049	0.0053	0.0045	0.0046	0.0128
	6	0.0051	0.0053	0.0042	0.0050	0.0107
	7	0.0054	0.0053	0.0045	0.0050	0.0107
平均值 \bar{x}_i (mg/L)		0.0051	0.0051	0.0047	0.0051	0.0103
标准偏差 S _i (mg/L)		0.0002	0.0003	0.0006	0.0003	0.0015
加标浓度 (mg/L)		0.005	0.005	0.005	0.005	0.010
t 值		3.143	3.143	3.143	3.143	3.143
检出限 (mg/L)		0.0007	0.001	0.002	0.001	0.005
测定下限 (mg/L)		0.0028	0.004	0.008	0.004	0.020

表 18 方法检出限及测定下限(氢氧根体系)

离子名称		ClO ₂ ⁻	BrO ₃ ⁻	DCAA	ClO ₃ ⁻	TCAA
测定次数 (mg/L)	1	0.0049	0.0050	0.0044	0.0054	0.0203
	2	0.0044	0.0054	0.0041	0.0052	0.0183

离子名称		ClO ₂ ⁻	BrO ₃ ⁻	DCAA	ClO ₃ ⁻	TCAA
	3	0.0050	0.0050	0.0048	0.0053	0.0183
	4	0.0046	0.0050	0.0047	0.0053	0.0158
	5	0.0045	0.0053	0.0046	0.0048	0.0186
	6	0.0044	0.0050	0.0048	0.0051	0.0186
	7	0.0043	0.0051	0.0044	0.0050	0.0237
平均值 \bar{x}_i (mg/L)		0.0046	0.0051	0.0045	0.0052	0.0191
标准偏差 S_i (mg/L)		0.0003	0.0002	0.0002	0.0002	0.0024
加标浓度 (mg/L)		0.005	0.005	0.005	0.005	0.02
t 值		3.143	3.143	3.143	3.143	3.143
检出限 (mg/L)		0.0008	0.0005	0.0008	0.0007	0.008
测定下限 (mg/L)		0.0024	0.0020	0.0024	0.0028	0.032

5.6.4 精密度

选用三种浓度的标准溶液进行精密度测试，每个浓度平行测定 6 次，计算平均值、标准偏差、相对标准偏差，具体如表 19 所示。方法的精密度在 0.3%~17%。

表 19 方法精密度测试结果

离子名称	浓度 (mg/L)	平行测定结果 (mg/L)						平均值 (mg/L)	标准偏差 (mg/L)	相对标准偏差 (%)
		1	2	3	4	5	6			
氯酸盐	0.005	0.005	0.005	0.005	0.005	0.006	0.004	0.005	0.0006	13
	0.020	0.021	0.020	0.020	0.019	0.019	0.019	0.020	0.0008	4.2
	0.200	0.201	0.209	0.210	0.209	0.208	0.202	0.207	0.0039	1.9
亚氯酸盐	0.005	0.004	0.003	0.004	0.004	0.004	0.004	0.004	0.0004	11
	0.010	0.008	0.008	0.008	0.008	0.008	0.008	0.008	0.0003	4.1
	1.00	0.980	0.984	0.980	0.983	0.977	0.974	0.980	0.0037	0.4
溴酸盐	0.005	0.004	0.003	0.003	0.004	0.004	0.004	0.004	0.0005	14
	0.010	0.007	0.008	0.008	0.008	0.007	0.008	0.008	0.0005	6.7
	0.100	0.103	0.103	0.099	0.103	0.101	0.099	0.101	0.0020	1.9
二氯乙酸	0.005	0.005	0.005	0.005	0.005	0.005	0.005	0.005	0.0004	7.9
	0.010	0.010	0.010	0.010	0.010	0.010	0.010	0.010	0.0004	3.6
	1.00	0.990	1.00	0.993	0.993	0.990	0.987	0.992	0.0044	0.4

离子名称	浓度 (mg/L)	平行测定结果 (mg/L)						平均值 (mg/L)	标准偏差 (mg/L)	相对标准偏差 (%)
		1	2	3	4	5	6			
三氯乙酸	0.02	0.020	0.021	0.020	0.020	0.020	0.021	0.02	0.0005	2.5
	0.10	0.101	0.099	0.098	0.104	0.095	0.100	0.10	0.0030	3.0
	0.50	0.498	0.501	0.498	0.489	0.495	0.510	0.50	0.0069	1.4

5.6.5 准确度和实际样品测试

实际样品加标的测定：采集 4 个不同类型地下水、地表水、城镇污水处理厂出口水以及药厂废水出口，每个加标样品平行测定 6 次，分别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、回收率等各项参数，具体如表 20~表 23 所示。

表 20 实际样品加标测试数据-地表水(水库)

离子名称		加标量 μ (mg/L)	平行测定结果 (mg/L)						平均值 (mg/L)	相对标准偏差 (%)	加标回收率 (%)
			1	2	3	4	5	6			
氯酸盐	样品	/	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/	/
	加标样品	0.05	0.050	0.047	0.046	0.048	0.047	0.046	0.047	3.2	94.7
溴酸盐	样品	/	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/	/
	加标样品	0.01	0.008	0.008	0.007	0.009	0.009	0.008	0.008	9.2	81.7
亚氯酸盐	样品	/	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/	/
	加标样品	0.01	0.008	0.008	0.008	0.008	0.008	0.008	0.008	0.0	80.0
二氯乙酸	样品	/	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/	/
	加标样品	0.05	0.051	0.051	0.053	0.054	0.053	0.053	0.053	2.3	105
三氯乙酸	样品	/	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/	/
	加标样品	0.1	0.100	0.099	0.098	0.099	0.096	0.099	0.099	1.4	98.5

表 21 实际样品加标测试数据-地下水(井水)

离子名称		加标量 μ (mg/L)	平行测定结果 (mg/L)						平均值 (mg/L)	相对标准偏差 (%)	加标回收率 (%)
			1	2	3	4	5	6			
氯酸盐	样品	/	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/	/
	加标样品	0.080	0.074	0.075	0.074	0.074	0.075	0.075	0.075	0.7	93.1
溴酸盐	样品	/	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/	/
	加标样品	0.02	0.017	0.015	0.017	0.016	0.017	0.017	0.017	5.1	82.5
亚氯酸盐	样品	/	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/	/
	加标样品	0.02	0.015	0.016	0.015	0.015	0.015	0.016	0.015	3.4	76.7
二氯乙	样品	/	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/	/

离子名称		加标量 μ (mg/L)	平行测定结果 (mg/L)						平均值 (mg/L)	相对标准 偏差 (%)	加标回收 率 (%)
			1	2	3	4	5	6			
酸	加标样品	0.040	0.038	0.038	0.039	0.039	0.038	0.039	0.039	1.4	96.3
三氯乙 酸	样品	/	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/	/
	加标样品	0.200	0.185	0.186	0.187	0.187	0.185	0.185	0.186	0.5	92.9

表 22 实际样品加标测试数据-城镇污水厂水(出口)

离子名称		加标量 μ (mg/L)	平行测定结果 (mg/L)						平均值 (mg/L)	相对标准 偏差 (%)	加标回收 率 (%)
			1	2	3	4	5	6			
氯酸盐	样品	/	0.161	0.161	0.160	0.162	0.160	0.161	0.161	0.5	/
	加标样品	0.200	0.348	0.348	0.347	0.348	0.348	0.350	0.348	0.3	93.7
溴酸盐	样品	/	0.061	0.062	0.060	0.061	0.060	0.060	0.061	1.3	/
	加标样品	0.050	0.105	0.105	0.106	0.106	0.105	0.105	0.105	0.5	89.3
亚氯酸 盐	样品	/	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/	/
	加标样品	0.025	0.021	0.018	0.018	0.018	0.019	0.019	0.019	6.2	75.3
二氯乙 酸	样品	/	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/	/
	加标样品	1.00	1.23	1.25	1.25	1.25	1.25	1.25	1.247	0.7	125
三氯乙 酸	样品	/	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/	/
	加标样品	0.100	0.111	0.116	0.116	0.115	0.121	0.115	0.116	2.8	116

表 23 实际样品加标测试数据-药厂废水(出口)

离子名称		加标量 μ (mg/L)	平行测定结果 (mg/L)						平均值 (mg/L)	相对标准 偏差 (%)	加标回收 率 (%)
			1	2	3	4	5	6			
氯酸盐	样品	/	0.020	0.021	0.020	0.021	0.020	0.021	0.021	2.7	/
	加标样品	0.040	0.056	0.055	0.056	0.055	0.056	0.056	0.056	0.9	87.9
溴酸盐	样品	/	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/	/
	加标样品	0.100	0.113	0.110	0.113	0.098	0.108	0.109	0.109	5.1	109

离子名称		加标量 μ (mg/L)	平行测定结果 (mg/L)						平均值 (mg/L)	相对标准 偏差 (%)	加标回收 率 (%)
			1	2	3	4	5	6			
亚氯酸盐	样品	/	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/	/
	加标样品	0.200	0.184	0.173	0.146	0.131	0.173	0.149	0.159	12.8	79.7
二氯乙酸	样品	/	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/	/
	加标样品	0.400	0.398	0.416	0.363	0.368	0.358	0.361	0.377	6.3	94.3
三氯乙酸	样品	/	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/	/
	加标样品	0.100	0.079	0.083	0.081	0.085	0.083	0.083	0.082	2.5	82.3

5.7 结果计算

5.7.1 结果计算

样品中五种目标物（氯酸盐、亚氯酸盐、溴酸盐、二氯乙酸和三氯乙酸）的质量浓度（mg/L），按照公式（2）进行计算：

$$\rho_i = \rho_{is} \times D \quad (2)$$

式中： ρ_i ——样品中第*i*种目标物的质量浓度，mg/L；

ρ_{is} ——经曲线得到的第*i*种目标物的质量浓度，mg/L；

D ——稀释倍数。

5.7.2 结果表示

测定结果小数点后位数的保留与方法检出限一致，最多保留三位有效数字。

5.8 质量控制和质量保证

5.8.1 空白试验

分析样品前应先进行空白试验。空白试样中的目标物含量应低于相应的方法检出限，否则应查明原因，重新分析直至符合要求后再测定样品。

每批次应进行 1 个空白试样分析。样品数量多于 10 个，应按 10% 的比例进行空白试样分析。

5.8.2 校准

采用不少于 5 个浓度系列（不含空白浓度点）绘制校准曲线，相关系数应 ≥ 0.999 。

根据验证结果，7 家验证单位针对氯酸盐、亚氯酸盐、溴酸盐、二氯乙酸和三氯乙酸的测定所得校准曲线的相关系数见表 24，可见五种阴离子的线性相关系数在 0.9990~0.9999 之间，故确定线性相关系数需 ≥ 0.999 。

表 24 线性相关系数汇总表

实验室编号	ClO ₃ ⁻	ClO ₂ ⁻	BrO ₃ ⁻	DCAA	TCAA
1 辽宁	0.9998	0.9995	0.9999	0.9999	0.9997
2 内蒙	0.9998	0.9991	0.9997	0.9996	0.9996
3 太原	0.9997	0.9998	0.9999	0.9999	0.9998
4 扬州	0.9999	0.9998	0.9998	0.9997	0.9994
5 湛江	0.9998	0.9993	0.9997	0.9994	0.9993
6 青岛	0.9991	0.9999	0.9998	0.9998	0.9995
7 邯郸	0.9990	0.9994	0.9992	0.9990	0.9990

5.8.3 精密度

每批次应至少测定 10%的平行双样，样品数量少于 10 个时，应至少测定一个平行样品。平行双样测定结果的相对标准偏差应≤35%。选取 7 家验证实验室地表水、地下水、污水厂出口水和医院废水 6 次平行测定结果中的最大值和最小值，计算两者的相对标准偏差，具体见表 25，五种离子的相对标准偏差范围为 0.0%~33%，据此规定平行样分析时目标化合物的相对标准偏差应≤35%。

表 25 平行样中目标物相对标准偏差数据汇总表

实验室编号		相对标准偏差 (%)				
		地表水	地下水	污水厂出口水	医院废水 1	医院废水 2
1 辽宁	ClO ₃ ⁻	1.7	0.9	2.5	11	6.5
	ClO ₂ ⁻	11	12	24	4.3	9.6
	BrO ₃ ⁻	7.1	3.4	9.9	15	15
	DCAA	1.7	3.2	6.1	26	9.2
	TCAA	4.9	3.7	7.2	5.7	3.1
2 内蒙	ClO ₃ ⁻	11	0.7	1.9	5.0	1.4
	ClO ₂ ⁻	7.1	5.9	33	7.9	6.1
	BrO ₃ ⁻	3.3	8.3	0.0	7.1	3.1
	DCAA	18	7.9	2.8	8.0	7.1
	TCAA	16	5.5	1.2	0.0	1.1
3 太原	ClO ₃ ⁻	3.1	4.2	4.0	5.9	4.9
	ClO ₂ ⁻	3.3	6.7	3.3	3.3	4.1
	BrO ₃ ⁻	3.3	3.4	3.6	6.7	2.8

实验室编号		相对标准偏差 (%)				
		地表水	地下水	污水厂出口水	医院废水 1	医院废水 2
	DCAA	8.1	6.7	3.4	4.6	3.1
	TCAA	1.5	1.8	4.2	4.3	2.1
4 扬州	ClO ₃ ⁻	3.6	4.1	8.9	3.8	2.8
	ClO ₂ ⁻	0.0	3.4	3.8	10	11
	BrO ₃ ⁻	4.9	3.8	0.0	7.9	4.6
	DCAA	24	22	24	0.8	0.7
	TCAA	1.1	3.7	2.1	6.7	5.0
5 湛江	ClO ₃ ⁻	0.0	0.9	1.9	7.3	3.5
	ClO ₂ ⁻	3.8	3.6	3.8	10	4.5
	BrO ₃ ⁻	3.6	3.6	3.6	7.1	6.0
	DCAA	0.9	1.7	1.7	2.6	1.7
	TCAA	1.9	1.5	1.9	3.1	1.5
6 青岛	ClO ₃ ⁻	4.9	3.3	2.8	32	2.5
	ClO ₂ ⁻	21	21	12	18	25
	BrO ₃ ⁻	17	27	10	13	24
	DCAA	3.8	7.6	3.4	13	8.7
	TCAA	4.6	3.9	2.7	8.7	6.3
7 邯郸	ClO ₃ ⁻	9.0	2.7	2.8	15	4.7
	ClO ₂ ⁻	7.9	7.4	12	15	4.4
	BrO ₃ ⁻	7.1	10	10	23	7.3
	DCAA	18	3.4	3.4	16	3.4
	TCAA	4.2	5.2	2.7	21	1.6

5.8.4 准确度

每批次样品 (≤20 个/批) 应至少做 1 个加标回收测定。其中加标回收率在 65%~130% 之间, 标准样品测定值应在有效范围内。

由表 26 可知, 7 家验证实验室地表水、地下水、城镇污水处理厂出口或废水样品中氯酸盐、亚氯酸盐、溴酸盐、二氯乙酸和三氯乙酸加标回收率范围为 66.8%~128%, 据此规定: 基体加标回收率应在 65%~130% 之间。

表 26 加标回收率数据汇总表

实验室编号		加标回收率 (%)				
		地表水	地下水	污水厂出口水	医院废水 1	医院废水 2
1 辽宁	ClO ₃ ⁻	106	99.6	107	94.2	86.2

实验室编号		加标回收率 (%)				
		地表水	地下水	污水厂出口水	医院废水 1	医院废水 2
	ClO ₂ ⁻	95.0	90.8	95.0	82.5	84.3
	BrO ₃ ⁻	100	103	107	95.8	87.3
	DCAA	92.0	102	114	119	91.5
	TCAA	102	106	106	87.2	81.5
2 内蒙	ClO ₃ ⁻	95.0	120	109	105	104
	ClO ₂ ⁻	100	120	90.0	90.0	91.0
	BrO ₃ ⁻	105	85.0	105	100	92.0
	DCAA	108	90.0	128	88.0	90.0
	TCAA	93.0	97.0	113	102	100
3 太原	ClO ₃ ⁻	114	105	96.3	120	116
	ClO ₂ ⁻	105	105	110	105	104
	BrO ₃ ⁻	110	105	100	105	102
	DCAA	110	105	102	115	103
	TCAA	116	97.5	102	115	109
4 扬州	ClO ₃ ⁻	98.8	107	97.2	92.5	101
	ClO ₂ ⁻	90.0	98.5	90.0	66.8	75.0
	BrO ₃ ⁻	75.0	94.3	90.0	88.4	124
	DCAA	97.5	100	87.5	106	104
	TCAA	95.0	103	100	94.2	102
5 湛江	ClO ₃ ⁻	92.5	95.0	92.9	101	103
	ClO ₂ ⁻	90.8	100	90.0	104	94.3
	BrO ₃ ⁻	97.5	95.0	95.8	99.2	94.7
	DCAA	105	105	107	97.1	102
	TCAA	91.1	93.5	92.2	91.2	93.9
6 青岛	ClO ₃ ⁻	109	108	109	80.0	96.0
	ClO ₂ ⁻	85.0	85.0	85.0	85.0	80.0
	BrO ₃ ⁻	90.0	80.0	80.0	80.0	80.0
	DCAA	92.5	95.0	100	120	112
	TCAA	98.5	101	96.5	113	99.6
7 邯郸	ClO ₃ ⁻	105	95.0	92.5	94.6	91.3
	ClO ₂ ⁻	90.0	100	85.0	94.2	97.7
	BrO ₃ ⁻	90.0	105	105	108	116
	DCAA	108	100	103	94.4	92.1
	TCAA	100	97.5	107	90.0	90.3

5.9 注意事项

- (1) 淋洗液中添加乙腈后易产生气泡，需通过抽滤去除。
- (2) 使用前处理净化柱过滤时选用 1~2 ml 的小体积注射器，以减小阻力，控制过滤流速。
- (3) 淋洗液中添加有机溶剂后，电化学抑制器部分最好外接水作再生液，以免影响基线稳定性。

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

本标准按照 HJ 168-2010 的规定，选择有资质的实验室进行方法验证。本方法验证选择了国内 7 家实验室，分别是辽宁省环境监测实验中心、内蒙古自治区环境监测中心站、太原市环境监测中心站、扬州市环境监测中心站、湛江市环境保护监测站、青岛市环境监测中心站、邯郸市环境监测中心站。具体验证实验室及验证人员的基本情况，见表 27。

表 27 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	36	工程师	环境工程	12	辽宁省环境监测实验中心
刘茜	女	31	工程师	化学	9	辽宁省环境监测实验中心
高跃	女	31	工程师	分析化学	7	辽宁省环境监测实验中心
朵莉娅	女	26	助理工程师	制药工程	2	内蒙古自治区环境监测中心站
周兴军	男	37	室主任/工程师	环境科学	8	内蒙古自治区环境监测中心站
毛雨廷	男	38	高工	环境工程	13	太原市环境监测中心站
王晓春	女	39	高工	化学	17	太原市环境监测中心站
姚清晨	男	44	主任	环境科学	22	太原市环境监测中心站
焦勇霞	女	39	高工	环境科学	16	太原市环境监测中心站
李东旭	男	32	工程师	环境工程	5	太原市环境监测中心站
汤洁	女	32	工程师	分析化学	5	扬州市环境监测中心站
夏青	女	31	工程师	环境科学	4	扬州市环境监测中心站
黄影霞	女	29	科员	应用化学	3	湛江市环境保护监测站
蔡婕	女	38	科员	测控技术及	7	湛江市环境保护监测站

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
				仪器		
楚翠娟	女	36	助工	环境工程	8	青岛市环境监测中心站
齐炜红	女	45	高工	环境工程	30	邯郸市环境监测中心站
代斌	男	34	工程师	环境科学	9	邯郸市环境监测中心站

6.1.2 方法验证方案

验证内容主要包括方法检出限、测定下限、精密度和准确度等。验证单位参照《环境监测 分析方法标准制修订技术导则》（HJ 168-2010）中的相关规定，完成方法验证报告。

(1) 方法检出限和测定下限验证

以空白水为基体，加入目标离子标准溶液，加标浓度控制在估计方法检出限的 2~5 倍。按照样品分析的全步骤，重复测定 7 次，计算方法检出限和测定下限。

(2) 精密度验证

采用空白样品加标和实际样品加标测定两种方式进行方法精密度的验证。

空白样品加标：按照表 28 加标浓度配制标准溶液，平行测定 6 次，计算平均值、标准偏差和相对标准偏差。

表 28 空白加标溶液精密度测试浓度

单位：mg/L

	ClO ₂ ⁻	BrO ₃ ⁻	DCAA	ClO ₃ ⁻	TCAA
低浓度	0.010	0.010	0.025	0.025	0.050
中浓度	0.040	0.040	0.100	0.100	0.200
高浓度	0.400	0.400	1.00	1.00	2.00

实际样品加标：与准确度测试使用的样品相同，计算平均值、标准偏差和相对标准偏差。

(3) 准确度验证

采用实际样品加标测定的方式进行方法准确度的验证。

实际水样加标：各验证实验室自行采集地表水、地下水、生活污水厂出口水，按照表 29 的浓度配制加标样品。每个样品平行测定 6 次，取平均值作为样品中目标阴离子的测定值。然后，向实际样品中加入一定量的目标离子标准溶液，每个样品平行测定 6 次，取平均值作为加标回收测定值，计算加标回收率。

表 29 地表水、地下水和污水厂出水加标样品精密度测试浓度

单位: mg/L

	ClO_2^-	BrO_3^-	DCAA	ClO_3^-	TCAA
浓度	0.020	0.020	0.040	0.080	0.20

统一发放医院废水,按照表 30 的浓度配制加标样品,每个样品平行测定 6 次,取平均值作为样品中目标阴离子的测定值。然后,向实际样品中加入一定量的目标离子标准溶液,每个样品平行测定 6 次,取平均值作为加标回收测定值,计算加标回收率。

表 30 医院废水加标样品精密度测试浓度

单位: mg/L

	ClO_2^-	BrO_3^-	DCAA	ClO_3^-	TCAA
低浓度	0.020	0.020	0.080	0.040	0.10
中浓度	0.050	0.050	0.200	0.100	0.25

6.2 方法验证过程

6.2.1 主要工作过程

首先,通过筛选确定方法验证单位。按照方法验证方案准备实验用品,与验证单位确定验证时间。在方法验证前,参加验证的操作人员应熟悉和掌握方法原理、操作步骤及流程。方法验证过程中所用的试剂和材料、仪器和设备及分析步骤应符合方法相关要求。确定验证报告提交时间。验证过程中遇到问题及时沟通、交流和解决。

6.2.2 方法验证数据的取舍

- (1) 检出限:取 7 家实验室测定结果的最大值,确定为本方法的检出限。
- (2) 本课题组在进行数据统计时未发现异常值。
- (3) 方法精密度和准确度统计结果能满足方法特性指标要求。

6.2.3 方法验证结论

6.2.3.1 检出限及测定下限

通过对 7 家实验室对《水质 氯酸盐、亚氯酸盐、溴酸盐、二氯乙酸和三氯乙酸的测定离子色谱法》中目标化合物检出限数据进行汇总,该方法氯酸盐检出限为 0.001 mg/L~0.005 mg/L;亚氯酸盐检出限为 0.001 mg/L~0.002 mg/L;溴酸盐检出限为 0.001 mg/L~0.002 mg/L;二氯乙酸检出限为 0.001 mg/L~0.005 mg/L;三氯乙酸检出限为 0.003 mg/L~0.010 mg/L。

方法检出限选用 7 家实验室中测定的最大值，测定下限为 4 倍方法检出限，即当进样量为 200 μl 时，氯酸盐（以 ClO_3^- 计）、亚氯酸盐（以 ClO_2^- 计）、溴酸盐（以 BrO_3^- 计）、二氯乙酸（DCAA）和三氯乙酸（TCAA）的方法检出限分别为 0.005 mg/L、0.002 mg/L、0.002 mg/L、0.005 mg/L 和 0.01 mg/L，测定下限分别为 0.020 mg/L、0.008 mg/L、0.008 mg/L、0.020 mg/L 和 0.04 mg/L。

6.2.3.2 精密度

（1）空白加标样品精密度测试结果

通过 7 家实验室对《水质 氯酸盐、亚氯酸盐、溴酸盐、二氯乙酸和三氯乙酸的测定 离子色谱法》中氯酸盐、二氯乙酸的 0.025 mg/L、0.100 mg/L、1.00 mg/L 三个浓度空白加标样品，亚氯酸盐、溴酸盐的 0.010 mg/L、0.040 mg/L、0.40 mg/L 三个浓度空白加标样品，三氯乙酸 0.05 mg/L、0.20 mg/L、5.00 mg/L 三个浓度空白加标的精密度进行测定，其中氯酸盐实验室内相对标准偏差分别为：1.5%~9.0%、0.5%~8.8%、0.2%~1.2%，氯酸盐实验室间相对标准偏差分别为 3.8%、5.1%、1.6%，重复性限分别为 0.003 mg/L、0.010 mg/L、0.020 mg/L，再现性限分别为 0.004 mg/L、0.017 mg/L、0.050 mg/L；亚氯酸盐实验室内相对标准偏差分别为：2.0%~16%、0.6%~4.9%、0.2%~1.7%，实验室间相对标准偏差分别为 8.2%、4.2%、2.3%，重复性限分别为 0.002 mg/L、0.003 mg/L、0.009 mg/L，再现性限分别为 0.003 mg/L、0.005 mg/L、0.027 mg/L；溴酸盐实验室内相对标准偏差分别为：1.9%~16%、0.7%~5.1%、0.3%~1.0%，实验室间相对标准偏差分别为 7.8%、4.7%、2.6%，重复性限分别为 0.002 mg/L、0.004 mg/L、0.007 mg/L，再现性限分别为 0.003 mg/L、0.006 mg/L、0.031 mg/L；二氯乙酸实验室内相对标准偏差分别为：1.5%~11%、0.8%~7.9%、0.0%~2.6%，实验室间相对标准偏差分别为 6.7%、3.8%、3.1%，重复性限分别为 0.004 mg/L、0.013 mg/L、0.032 mg/L，再现性限分别为 0.006 mg/L、0.016 mg/L、0.094 mg/L；三氯乙酸实验室内相对标准偏差分别为：0.7%~3.3%、0.3%~1.1%、0.1%~0.8%，实验室间相对标准偏差分别为 0.0%、5.8%、2.1%，重复性限分别为 0.003 mg/L、0.005 mg/L、0.027 mg/L，再现性限分别为 0.007 mg/L、0.033 mg/L、0.121 mg/L。

（2）实际样品精密度测试结果：

1) 地表水：通过 7 家实验室对氯酸盐、亚氯酸盐、溴酸盐、二氯乙酸和三氯乙酸浓度分别为 0.080 mg/L、0.020 mg/L、0.020 mg/L、0.040 mg/L、0.200 mg/L 的加标水样加标地表水样进行方法精密度的测试，实验室内相对偏差分别为 0.0%~5.6%、0.9%~11%、1.8%~13%、0.5%~23%、0.7%~8.1%，实验室间相对标准偏差为 7.5%、7.4%、12%、6.8%、8.3%，重复性限分别为 0.007 mg/L、0.005 mg/L、0.003 mg/L、0.011 mg/L、0.019 mg/L，再现性限为 0.018 mg/L、0.005 mg/L、0.007 mg/L、0.007 mg/L、0.049 mg/L。

2) 地下水：通过 7 家实验室对氯酸盐、亚氯酸盐、溴酸盐、二氯乙酸和三氯乙酸浓度分别为 0.080 mg/L、0.020 mg/L、0.020 mg/L、0.040 mg/L、0.200 mg/L 的加标水样加标地下水样进行方法精密度的测试，实验室内相对偏差分别为 0.5%~2.7%、1.3%~14%、2.1%~15%、1.0%~12%、0.9%~3.3%，实验室间相对标准偏差为 8.3%、11%、10%、5.5%、4.4%，重复性限分别为 0.004 mg/L、0.003 mg/L、0.003 mg/L、0.006 mg/L、0.013 mg/L，再现性限为 0.020

mg/L、0.007 mg/L、0.006 mg/L、0.008 mg/L、0.028 mg/L。

3) 污水厂出口水: 通过 7 家实验室对氯酸盐、亚氯酸盐、溴酸盐、二氯乙酸和三氯乙酸浓度分别为 0.080 mg/L、0.020 mg/L、0.020 mg/L、0.040 mg/L、0.200 mg/L 的加标水样加标污水处理厂出口水样进行方法精密度的测试, 实验室内相对偏差分别为 0.9%~5.8%、2.5%~24%、0.0%~20%、1.2%~15%、1.1%~5.0%, 实验室间相对标准偏差为 7.9%、9.3%、9.8%、12%、6.9%, 重复性限分别为 0.009 mg/L、0.006 mg/L、0.004 mg/L、0.006 mg/L、0.014 mg/L, 再现性限为 0.019 mg/L、0.007 mg/L、0.006 mg/L、0.015 mg/L、0.042 mg/L。

4) 医院废水: 通过 7 家实验室对氯酸盐浓度为 0.040 mg/L 和 0.10 mg/L 两种加标浓度的医院废水样品的精密度进行测定, 实验室内相对偏差分别为 1.9%~16%、1.3%~7.7%, 实验室间相对标准偏差为 11%、10%, 重复性限分别为 0.009 mg/L、0.006 mg/L, 再现性限为 0.016 mg/L、0.030 mg/L。医院废水中亚氯酸盐浓度为 0.020 mg/L 和 0.050 mg/L 的加标水样, 实验室内相对偏差分别为 2.5%~8.9%、2.2%~14%, 实验室间相对标准偏差为 15%、12%, 重复性限分别为 0.003 mg/L、0.007 mg/L, 再现性限为 0.008 mg/L、0.016 mg/L; 医院废水中溴酸盐浓度为 0.020 mg/L 和 0.050 mg/L 的加标水样, 实验室内相对偏差分别为 3.9%~14%、1.7%~11%, 实验室间相对标准偏差为 10%、16%, 重复性限分别为 0.004 mg/L、0.007 mg/L, 再现性限为 0.007 mg/L、0.023 mg/L; 医院废水中二氯乙酸浓度为 0.080 mg/L 和 0.20 mg/L 的加标水样, 实验室内相对偏差分别为 0.6%~15%、0.3%~4.9%, 实验室间相对标准偏差为 15%、6.4%, 重复性限分别为 0.018 mg/L、0.016 mg/L, 再现性限为 0.037 mg/L、0.038 mg/L; 医院废水中三氯乙酸浓度为 0.10 mg/L 和 0.25 mg/L 的加标水样, 实验室内相对偏差分别为 0.0%~13%、0.6%~3.2%, 实验室间相对标准偏差为 11%、9.2%, 重复性限分别为 0.014 mg/L、0.034 mg/L, 再现性限为 0.014 mg/L、0.064 mg/L。

6.2.3.3 准确度

通过 7 家实验室对《水质 氯酸盐、亚氯酸盐、溴酸盐、二氯乙酸和三氯乙酸的测定 离子色谱法》中地表水、地下水、污水厂出口水、医院废水四种加标水样中五种阴离子准确度的测定。

其中氯酸盐实验室间地表水、地下水、污水厂出口水、医院废水加标回收率均值分别为 103%、104%、101%、98.9%, 实验室间加标回收率标准偏差为 7.5%、8.4%、7.5%、10.7%, 加标回收率最终值为 103%±15.0%、104%±16.8%、101%±15.0%、98.9%±21.4%;

亚氯酸盐地表水、地下水、污水厂出口水、医院废水加标回收率均值分别为 93.7%、100%、92.1%、89.6%, 实验室间加标回收率标准偏差为 7.3%、11.1%、9.3%、11.4%, 加标回收率最终值为 93.7%±14.6%、100%±22.2%、92.1%±18.6%、89.6%±22.8%;

溴酸盐实验室间地表水、地下水、污水厂出口水、医院废水加标回收率均值分别为 96.3%、95.3%、97.5%、98.0%, 实验室间加标回收率标准偏差为 12.9%、10.4%、10.0%、12.6%, 加标回收率最终值为 96.3%±25.8%、95.3%±20.8%、97.5%±20.0%、98.0%±25.2%;

二氯乙酸地表水、地下水、污水厂出口水、医院废水加标回收率均值分别为 102%、100%、106%、102%, 实验室间加标回收率标准偏差为 7.6%、5.5%、11.9%、10.8%, 加标回收率最终值为 102%±15.2%、100%±11.0%、106%±23.8%、102%±21.6%;

三氯乙酸地表水、地下水、污水厂出口水、医院废水加标回收率均值分别为 99.4%、99.4%、102%、97.8%，实验室间加标回收率标准偏差为 8.3%、4.2%、6.8%、9.9%，加标回收率最终值为 $99.4\% \pm 16.6\%$ 、 $99.4\% \pm 8.4\%$ 、 $102\% \pm 13.6\%$ 、 $97.8\% \pm 19.8\%$ 。

本方法各项特性指标均达到预期要求。

7 标准实施建议

本标准规定的离子色谱法适用于水质中氯酸盐、亚氯酸盐、溴酸盐、二氯乙酸和三氯乙酸的分析，具有较高的灵敏度、良好的精密度和准确度，满足我国 GB/T 5750.10 对氯酸盐、亚氯酸盐、溴酸盐、二氯乙酸和三氯乙酸测定的要求。

8 参考文献

- [1] Shimada S. Thermosonimetry and microscopic observation of the thermal decomposition of potassium chlorate [J]. *Thermoc.Acta*, 1995,255:341-345
- [2] 黎华寿,张修玉,姜春晓. 氯酸盐生态毒理研究进展[J]. *生态学杂志*, 2005,24(11): 1323-1328.
- [3] 郭强. 二氧化氯消毒机理及其消毒副产物的控制[J]. *科技情报开发与经济*, 2005,15(22): 172-174.
- [4] Environmental Protection Agency, Office of Research and Development, National Center for Environmental Assessment, Washington Office. 2002. Perchlorate Environmental Contamination: Toxicological Review and Risk Characterization[M]. Washington, DC: NCEA-1-0503.
- [5] Balch WM. Studies of nitrate transport by marine phytoplankton using $^{36}\text{Cl}-\text{ClO}_3^-$ as a transport analogue[J]. *J.Phycol.* 1987,23:107-118.
- [6] 安东,李伟光,崔福义等, 溴酸盐的生成及控制[J], *水处理技术*, 2005,31(6):54-55.
- [7] 王执伟,刘冬梅,张文娟等, 溴酸盐对水生生物的急性毒性效应[J]. *环境科学*,2016,37(2): 756-764.
- [8] Nakajima M, Kitazawa M, Oba K, et al. Effect of route of administration in the micronucleus test with potassium bromate[J]. *Mutation Research/Genetic Toxicology*, 1989,223 (4):399-402.
- [9] Ishidate Jr M, Sofuni T, Yoshikawa K, et al. Primary mutagenicity screening of food additives currently used in Japan[J]. *Food and Chemical Toxicology*,1984,22(8): 623-636.
- [10] Suzuki T, Hayashi M, Hakura A, et al. Combination effects of clastogens in the mouse peripheral blood micronucleus assay[J]. *Mutagenesis*, 1995,10(1): 31-36.
- [11] 鲁金凤,张勇,王艺等. 溴酸盐的形成机制与控制方法研究进展[J]. *水处理技术*, 2010, 36(11): 5-10.
- [12] 刘润生,张燕. 饮用水中溴酸盐的去除技术[J]. *环境科学与技术*,2010.33(12):66-70.
- [13] 刘丽菁,林麒,杨艳等. 免试剂离子色谱法测定饮水消毒副产物二氯乙酸三氯乙酸[J]. *中国卫生检验杂志*,2015,23(1):2236-2237.

- [14] 童小萍,姬艳丽,冀元棠. 二氯乙酸对胎鼠中脑细胞增殖和分化的影响[J]. 卫生毒理学杂志, 2004,18(2):104-105.
- [15] 张晓健,李爽. 消毒副产物总致癌风险的首要指标参数-卤乙酸[J]. 城市给排水, 2000,26(8):1-6.
- [16] Butler R , Godley A, Lytton L, et al. Bromate environmental contamination: Review of impact and possible treatment[J]. Critical Reviews in Environmental Science and Technology, 2005,35(3): 193-217.
- [17] Kemsley J. Bromate in Los Angeles water[J]. Chemical &Engineering News, 2007,85(52): 9.
- [18] Genuino H C, Espino M P B. Occurrence and sources of bromate in chlorinated tap drinking water in Metropolitan Manila, Philippines[J]. Archives of Environmental Contamination and Toxicology, 2012,62(3): 369-379.
- [19] 刘勇建,牟世芬,林爱武等. 北京市饮用水中溴酸盐、卤代乙酸及高氯酸盐研究[J]. 环境科学,2004,25(2): 51-55.
- [20] 杨永亮,刘崴,刘晓端等. 辽宁省西部和沈阳地区河水及地下水中溴的分布与污染特征[J]. 环境化学,2009,28(6): 924-928.
- [21] 肖洋,王新娟,韩伟. 气相色谱法测定不同水质中的二氯乙酸和三氯乙酸[J]. 理化检验-化学分册, 2014,50(8): 979-982.
- [22] 崔艳梅, 离子色谱法检测生活饮用水中亚氯酸盐和氯酸盐[J]. 城镇供水, 2016,1(12): 47-51.
- [23] 杨笑, 杨毅华, 陈波.离子色谱法同时测定饮用水中溴酸盐、亚氯酸盐、氯酸盐、亚硝酸盐氮、磷酸盐含量[J]. 中国无机分析化学, 2015,5(3): 20-23.
- [24] 张萍, 史亚利, 蔡亚岐, 牟世芬.离子色谱-质谱联用测定瓶装水中的高氯酸盐和溴酸盐[J]. 环境化学, 2007,26(4): 544-546.
- [25] 阙绍辉, 秦惠, 邓金花, 吴清平.应用便携式比色计测定水中亚氯酸盐残留浓度[J]. 检验检测, 2015,21(2):72-75.
- [26] 顾建华, 何鹏妍.气相色谱法测定饮用水中的溴酸盐[J]. 中国卫生检验杂志, 2009,19(12): 2811 -2812.
- [27] 潘明迪.高效液相色谱(柱前衍生)法测定水中溴酸盐试验[J]. 农业科技与装备, 2016,5(263):10-12.
- [28] 黄先亮,辜世伟,刘蓉,刘顶,屠大伟,赵博. HPLC -ICP-MS 法测定包装饮用水中溴酸盐含量[J]. 食品与发酵科技, 2016,52(2): 84-85.
- [29] 王骏,胡梅,张卉,张喜琦,祝建华.液相色谱- 质谱测定饮用水中的溴酸盐和高氯酸盐[J]. 食品科学, 2010,31 (10): 244-246.
- [30] 黄大凯,薛琳,曹忠,李旭,肖忠良,郑卓,谭淑珍, 杨荣华.聚合物/碳纳米管网孔结构负载硅钨酸修饰电极检测水中溴酸盐[J]. 分析化学, 2015,43(11):1664-1670.
- [31] 齐剑英,吴颖娟,张平,刘娟,陈永亨.离子色谱法测定饮用水中二氯乙酸和三氯乙酸[J]. 理化检验-化学分册. 2007,43(11): 947-949.

- [32] 刘肖,史亚利,王碗,蔡亚岐,牟世芬,丁晓静.离子色谱-串联电喷雾质谱法检测自来水中二氯乙酸和三氯乙酸[J]. 分析化学, 2007,35 (2):221-226.
- [33] Doris Smith, Ken Lynam.使用 Agilent J& WDB -35 ms 超高惰性色谱柱和 DB-XLB 色谱柱在 GC/ μ ECD 上进行水中卤乙酸的测定[J]. 环境化学, 2016,35(9): 1968-1971.
- [34] 崔世勇,曹林波,姜丽华,陈洁,翁少梅,樊珠凤.液液萃取-顶空气相色谱法测定饮用水中卤乙酸[J]. 中国卫生检验杂志,2011, 21 (6):1338-1340.
- [35] 侯逸众,胡浩军,黄方取,严继东.液液萃取-甲醇衍生-气相色谱-质谱法测定饮用水中卤乙酸[J]. 中国卫生检验杂志, 2015,25 (16):2663-2665.
- [36] 吴睿清,梁欣然,李伟,刘玉灿.反相固相萃取/超高效液相色谱-串联四极杆质谱仪同时测定污水中 9 种卤乙酸的方法研究[J]. 分析测试学报, 2016,35 (11):1422-1427.
- [37] 杨春英,杭义萍等,离子色谱法同时测定饮用水中 5 种消毒副产物[J]. 分析化学, 2007,35 (11): 1647-1650.
- [38] 黄影霞,朱红霞.固相萃取-离子色谱法测定水中 5 种消毒副产物[J]. 理化检验-化学分册, 2016,52(10): 1189-1193.
- [39] 肖洋,王新娟,韩伟,气相色谱法测定不同水质中的二氯乙酸和三氯乙酸[J]. 理化检验-化学分册, 2014,50(8):979-982.
- [40] 罗嵩、王红伟,林强等,气相色谱与离子色谱法测定饮用水消毒副产物中二氯乙酸的方法比对[J]. 环境卫生学杂志, 2017.7(4): 301-305.
- [41] HJ 799-2016 环境空气 颗粒物中水溶性阴离子 (F⁻、Cl⁻、Br⁻、NO₂⁻、NO₃⁻、PO₄³⁻、SO₃²⁻、SO₄²⁻) 的测定 离子色谱法[S].
- [42] 王红伟,方建龙等,水中五种消毒副产物的质控样品研制[J]. 环境卫生学杂志, 2017, (72): 131-135.
- [43]李研,崔崇威.给水管网中氯酸根和亚氯酸根消减因素研究[J]. 中国给水排水,2015, 31(3):62-63.
- [44]孔祥成,蒋京东.高硫酸盐高 COD 废水的厌氧处理技术[J]. 苏州科技学院, 2010.
- [45] HJ 84-2016 水质 无机阴离子 (F⁻、Cl⁻、Br⁻、NO₂⁻、NO₃⁻、PO₄³⁻、SO₃²⁻、SO₄²⁻) 的测定 离子色谱法[S].
- [46]陈鑫,韦霄等.三卤甲烷和卤乙酸测定样品保存时间与其在萃取液中稳定性研究[J]. 卫生, 2010,39(2):187-190.

附一

方法验证报告

方法名称：水质 氯酸盐、亚氯酸盐、溴酸盐、二氯乙酸和三氯乙酸的测定 离子色谱法

项目主编单位：中国环境监测总站

验证单位：辽宁省环境监测实验中心、内蒙古自治区环境监测中心站、太原市环境监测中心站、扬州市环境监测中心站、湛江市环境保护监测站、青岛市环境监测中心站、邯郸市环境监测中心站

项目负责人及职称：朱红霞 工程师

通讯地址：北京市朝阳区安外大羊坊 8 号院乙 电话：010-84943187

报告编写人及职称：朱红霞 工程师

报告日期：2017 年 12 月 21

1 原始测试数据

1.1 实验室基本情况

本标准按照HJ 168的规定，选择有资质的实验室进行方法验证。参与方法验证的7家实验室分别为：1-辽宁省环境监测实验中心、2-内蒙古自治区环境监测中心站、3-太原市环境监测中心站、4-扬州市环境监测中心站、5-湛江市环境保护监测站、6-青岛市环境监测中心站、7-邯郸市环境监测中心站。

表 1-1 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	36	工程师	环境工程	12	辽宁省环境监测实验中心
刘茜	女	31	工程师	化学	9	辽宁省环境监测实验中心
高跃	女	31	工程师	分析化学	7	辽宁省环境监测实验中心
朵莉娅	女	26	助理工程师	制药工程	2	内蒙古自治区环境监测中心站
周兴军	男	37	室主任/工程师	环境科学	8	内蒙古自治区环境监测中心站
毛雨廷	男	38	高工	环境工程	13	太原市环境监测中心站
王晓春	女	39	高工	化学	17	太原市环境监测中心站
姚清晨	男	44	主任	环境科学	22	太原市环境监测中心站
焦勇霞	女	39	高工	环境科学	16	太原市环境监测中心站
李东旭	男	32	工程师	环境工程	5	太原市环境监测中心站
汤洁	女	32	工程师	分析化学	5	扬州市环境监测中心站
夏青	女	31	工程师	环境科学	4	扬州市环境监测中心站
黄影霞	女	29	科员	应用化学	3	湛江市环境保护监测站
蔡婕	女	38	科员	测控技术及仪器	7	湛江市环境保护监测站
楚翠娟	女	36	助工	环境工程	8	青岛市环境监测中心站
齐炜红	女	45	高工	环境工程	30	邯郸市环境监测中心站
代斌	男	34	工程师	环境科学	9	邯郸市环境监测中心站

表 1-2 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-2000	06010139	良好	辽宁省环境监测实验中心
离子色谱仪	万通 940	1940000005126	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	赛默飞世尔 ICS-2100	AA02140811	良好	扬州市环境监测中心站
离子色谱仪	赛默飞世尔 ICS-1100	15051966	良好	湛江市环境保护监测站
离子色谱仪	青岛普仁仪器有限公司 PIC-10	1102126	良好	青岛市环境监测中心站
离子色谱仪	赛默飞世尔 ICS-1100	11040532	良好	邯郸市环境监测中心站

表 1-3 参加验证单位试剂及溶剂情况登记表

名称	生产厂家、规格	纯度	验证单位
二氯乙酸	德国 Dr.ehrenstorfer, 1 g	99.0%	辽宁省环境监测实验中心
三氯乙酸	德国 Dr.ehrenstorfer, 0.25 g	99.5%	辽宁省环境监测实验中心
亚氯酸盐	O2si, 100 ml	1000 µg/ml	辽宁省环境监测实验中心
氯酸盐	O2si, 100 ml	1000 µg/ml	辽宁省环境监测实验中心
溴酸盐	O2si, 100 ml	1000 µg/ml	辽宁省环境监测实验中心
无水碳酸钠	国药集团化学试剂有限公司、 500 g/瓶	分析纯	内蒙古自治区环境监测中心站
乙腈	MREDA TECHNOLOGY INC(MADE IN USA)、4 L/瓶	色谱纯	内蒙古自治区环境监测中心站
亚氯酸盐 (进口分装)	农业部环境保护科研监测、1 ml/支	1005 µg/ml	内蒙古自治区环境监测中心站
氯酸根 ClO ₃ ⁻ 单 元素标准溶液	国家有色金属及电子材料分析 测试中心 50 ml/支	1000 mg/L	内蒙古自治区环境监测中心站
水中 BrO ₃ ⁻	中国计量科学研究院	1000 mg/L	内蒙古自治区环境监测中心站
Dichloroacetic acid	Dr.Ehrenstorfer GmbH 1 g/瓶	99.0%	内蒙古自治区环境监测中心站
Trichloroacetic acid	Dr.Ehrenstorfer GmbH 0.25 g/瓶	99.5%	内蒙古自治区环境监测中心站
碳酸钠	天津光复 500 g	99.0%	太原市环境监测中心站

名称	生产厂家、规格	纯度	验证单位
碳酸氢钠	天津光复 500 g	99.5%	太原市环境监测中心站
乙腈	Grace Company. INC 4 L	99.8%	太原市环境监测中心站
浓硫酸	南京化工 500 ml	99%	太原市环境监测中心站
水中亚氯酸盐标准溶液	农业部环境保护科研监测所 1 ml	/	太原市环境监测中心站
水中氯酸盐标准溶液	农业部环境保护科研监测所 1 ml	/	太原市环境监测中心站
甲醇中二氯乙酸标准溶液	农业部环境保护科研监测所 1 ml	/	太原市环境监测中心站
甲醇中三氯乙酸标准溶液	农业部环境保护科研监测所 1 ml	/	太原市环境监测中心站
水中溴酸盐标准溶液	中国计量科学研究院 20 ml	/	太原市环境监测中心站
氯酸盐	安谱	99%	扬州市环境监测中心站
亚氯酸盐	安谱	77.6%	扬州市环境监测中心站
三氯乙酸	安谱	99.5%	扬州市环境监测中心站
二氯乙酸	安谱	99.0%	扬州市环境监测中心站
溴酸盐	安谱	99.5%	扬州市环境监测中心站
亚氯酸盐	北京坛墨质检科技有限公司	1000 mg/L	湛江市环境监测中心站
溴酸盐	北京坛墨质检科技有限公司	1000 mg/L	湛江市环境监测中心站
二氯乙酸	北京坛墨质检科技有限公司	1000 mg/L	湛江市环境监测中心站
氯酸盐	北京坛墨质检科技有限公司	1000 mg/L	湛江市环境监测中心站
三氯乙酸	北京坛墨质检科技有限公司	1000 mg/L	湛江市环境监测中心站
亚氯酸盐	北京坛墨质检科技有限公司	(0.772±0.039) mg/L	湛江市环境监测中心站
溴酸盐	北京坛墨质检科技有限公司	(0.803±0.041) mg/L	湛江市环境监测中心站
氯酸盐	北京坛墨质检科技有限公司	(0.778±0.041) mg/L	湛江市环境监测中心站
IC-Ag 柱	Dionex OnGuard	—	湛江市环境监测中心站
IC-Ba 柱	Agela Technologies	—	湛江市环境监测中心站
IC-Na 柱	Agela Technologies	—	湛江市环境监测中心站

名称	生产厂家、规格	纯度	验证单位
氯酸钠	阿拉丁 500 g	≥99.0%	青岛市环境监测中心站
亚氯酸钠	阿拉丁 500 g	80%	青岛市环境监测中心站
溴酸钠	阿拉丁 500 g	99.5%	青岛市环境监测中心站
二氯乙酸	阿拉丁 500 g	99%	青岛市环境监测中心站
三氯乙酸	阿拉丁 500 g	≥99.0%	青岛市环境监测中心站
氯酸钠	百灵威	≥99%	邯郸市环境监测中心站
亚氯酸钠	百灵威	≥80%	邯郸市环境监测中心站
溴酸钠	百灵威	≥99%	邯郸市环境监测中心站
二氯乙酸	百灵威	≥99%	邯郸市环境监测中心站
三氯乙酸	百灵威	≥99%	邯郸市环境监测中心站

表 1-4 色谱条件及标准曲线情况登记表

实验室号	1	2	3	4	5	6	7
分离柱 (型号, 尺寸)	AS19 4×250 mm	A Supp7 4×250 mm	AS23 4×250 mm	AS19 4×250mm	AS19 4×250 mm	NJ-SA-9A 4.6×250 mm	AS19 4×250 mm
保护柱 (型号, 尺寸)	AG19 4×50 mm	Metrosep RP2 guard/3.5	AG23 4×50 mm	AG19 4×50 mm	AG19 4×50 mm	NJ-SA-9a 4.6×100 mm	AG19 4×50 mm
淋洗液种类	梯度 (KOH)	梯度 (碳酸盐)	等度 (碳酸盐)	梯度 (KOH)	梯度 (KOH)	等度 (碳酸盐)	梯度 (KOH)
淋洗液条件	0-20 min: 5 mmol/L, 20~30min: 5 mmol/L- 35 mmol/L 30~35min: 5 mmol/L	流动相 A: H ₂ O-10%乙腈 流动相 B: 36 mmol/L Na ₂ CO ₃ - 10% 乙腈 淋洗条件: 0-17min: 90%A 10%B 17-32min: 0%A-100%B 32-40min: 90%A 10%B	5.0 mmol/L Na ₂ CO ₃ 1.0 mmol/L NaHCO ₃ 12%乙腈	0-20 min: 7.0-10.0 mmol/L 20-30 min: 10~45 mmol/L 30~35 min: 45.0-7.00 mmol/L	0-20 min: 5 mmol/L 20-30 min: 5~45 mmol/L 30-35min: 5 mmol/L	0.6 mmol/L Na ₂ CO ₃ 0.6 mmol/L NaHCO ₃	0-20 min: 5 mmol/L 20-30 min: 5~45 mmol/L 35-45 min: 5 mmol/L
柱温/°C	30	45	45	35	30	45	室温
电导池温度/°C	35	40	35	35	30	45	30
柱流速 ml/min	1.0	0.7	1.0	1.0	1.0	1.3	1.0

实验室号	1	2	3	4	5	6	7
ClO ₃ ⁻ 校准曲线 相关系数	0.9998	0.9998	0.9997	0.9999	0.9998	0.9991	0.9990
ClO ₂ ⁻ 校准曲线 相关系数	0.9995	0.9991	0.9998	0.9998	0.9993	0.9999	0.9994
BrO ₃ ⁻ 校准曲线 相关系数	0.9999	0.9997	0.9999	0.9998	0.9997	0.9998	0.9992
DCAA校准曲线 相关系数	0.9999	0.9996	0.9999	0.9997	0.9994	0.9998	0.9990
TCAA校准曲线 相关系数	0.9997	0.9996	0.9998	0.9994	0.9993	0.9995	0.9990
抑制器	ASRS500 (4 mm)	柱抑制	抑制柱	ASRS500 (4 mm)	AERS500 (4 mm)	PAQ-10	AERS 500 (4 mm)
定量方式(峰 面积或峰高)	峰面积	峰面积	峰面积	峰面积	峰面积	峰面积	峰面积
实验时间	35 min	40 min	25 min	35 min	35 min	15 min	45 min

1.2 目标化合物的检出限原始数据

下表为7家实验室对《水质 氯酸盐、亚氯酸盐、溴酸盐、二氯乙酸和三氯乙酸的测定离子色谱法》中目标化合物检出限数据进行汇总，其结果见表1-5。

表 1-5-1 方法检出限、测定下限数据表

验证单位：辽宁省环境监测实验中心

测试日期：2017年9月18日

目标化合物		ClO ₃ ⁻	ClO ₂ ⁻	BrO ₃ ⁻	DCAA	TCAA
测定次数 (mg/L)	1	0.0038	0.0044	0.0050	0.0032	0.0127
	2	0.0038	0.0047	0.0058	0.0031	0.0130
	3	0.0037	0.0047	0.0056	0.0040	0.0126
	4	0.0035	0.0047	0.0055	0.0039	0.0152
	5	0.0032	0.0043	0.0047	0.0039	0.0163
	6	0.0032	0.0042	0.0049	0.0035	0.0158
	7	0.0030	0.0042	0.0055	0.0039	0.0164
平均值 \bar{x}_i (mg/L)		0.0036	0.0035	0.0045	0.0053	0.0146
标准偏差 S_1 (mg/L)		0.0004	0.0003	0.0002	0.0004	0.0017
加标浓度 (mg/L)		0.005	0.005	0.005	0.005	0.02
t 值		3.143	3.143	3.143	3.143	3.143
检出限 (mg/L)		0.002	0.001	0.001	0.002	0.006
测定下限 (mg/L)		0.008	0.004	0.004	0.008	0.024

表 1-5-2 方法检出限、测定下限数据表

验证单位：内蒙古自治区环境监测中心站

测试日期：2017 年 10 月

目标化合物		ClO ₃ ⁻	ClO ₂ ⁻	BrO ₃ ⁻	DCAA	TCAA
测定次数 (mg/L)	1	0.0104	0.0054	0.0051	0.0094	0.0098
	2	0.0111	0.0058	0.0053	0.0083	0.0105
	3	0.0099	0.0055	0.0045	0.0096	0.0088
	4	0.0103	0.0050	0.0042	0.0089	0.0090
	5	0.0103	0.0036	0.0034	0.0089	0.0075
	6	0.0088	0.0047	0.0042	0.0087	0.0089
	7	0.0103	0.0046	0.0045	0.0089	0.0115
平均值 \bar{x}_2 (mg/L)		0.0006	0.0049	0.0045	0.0090	0.0012
标准偏差 S_2 (mg/L)		0.0005	0.0007	0.0006	0.0004	0.0004
加标浓度 (mg/L)		0.010	0.005	0.010	0.010	0.010
t 值		3.143	3.143	3.143	3.143	3.143
检出限 (mg/L)		0.002	0.002	0.002	0.002	0.004
测定下限 (mg/L)		0.008	0.008	0.008	0.008	0.016

表 1-5-3 方法检出限、测定下限数据表

验证单位：太原市环境监测站

测试日期：2017 年 8 月 2 日

目标化合物		ClO ₃ ⁻	ClO ₂ ⁻	BrO ₃ ⁻	DCAA	TCAA
测定次数 (mg/L)	1	0.0126	0.0053	0.0071	0.0232	0.0127
	2	0.0135	0.0059	0.0064	0.0243	0.0137
	3	0.0122	0.0061	0.0082	0.0263	0.0143
	4	0.0130	0.0062	0.0062	0.0279	0.0128
	5	0.0120	0.0073	0.0064	0.0261	0.0142
	6	0.0129	0.0074	0.0074	0.0258	0.0148
	7	0.0130	0.0064	0.0072	0.0272	0.0130
平均值 \bar{x}_3 (mg/L)		0.0127	0.0064	0.0070	0.0258	0.0136
标准偏差 S_3 (mg/L)		0.0005	0.0007	0.0007	0.0015	0.0008
加标浓度 (mg/L)		0.010	0.005	0.005	0.020	0.010
t 值		3.143	3.143	3.143	3.143	3.143
检出限 (mg/L)		0.002	0.002	0.002	0.005	0.003

目标化合物	ClO ₃ ⁻	ClO ₂ ⁻	BrO ₃ ⁻	DCAA	TCAA
测定下限 (mg/L)	0.008	0.008	0.008	0.020	0.012

表 1-5-4 方法检出限、测定下限数据表

验证单位：扬州市环境监测中心站

测试日期：2017 年 8 月 4 日

目标化合物		ClO ₃ ⁻	ClO ₂ ⁻	BrO ₃ ⁻	DCAA	TCAA
测定次数 (mg/L)	1	0.0040	0.0025	0.0043	0.0045	0.0087
	2	0.0040	0.0022	0.0038	0.0046	0.0080
	3	0.0043	0.0027	0.0039	0.0050	0.0104
	4	0.0041	0.0026	0.0038	0.0050	0.0110
	5	0.0038	0.0023	0.0045	0.0050	0.0118
	6	0.0038	0.0027	0.0050	0.0051	0.0115
	7	0.0040	0.0024	0.0040	0.0046	0.0121
平均值 \bar{x}_4 (mg/L)		0.0040	0.0025	0.0042	0.0048	0.0105
标准偏差 S_4 (mg/L)		0.0002	0.0002	0.0004	0.0002	0.0016
加标浓度 (mg/L)		0.005	0.003	0.005	0.005	0.02
t 值		3.143	3.143	3.143	3.143	3.143
检出限 (mg/L)		0.001	0.001	0.002	0.001	0.005
测定下限 (mg/L)		0.0020	0.0024	0.008	0.0032	0.020

表 1-5-5 方法检出限、测定下限数据表

验证单位：湛江市环境保护监测站

测试日期：2017 年 9 月 1 日

目标化合物		ClO ₃ ⁻	ClO ₂ ⁻	BrO ₃ ⁻	DCAA	TCAA
测定次数 (mg/L)	1	0.0064	0.0049	0.0056	0.0089	0.0216
	2	0.0058	0.0046	0.0060	0.0111	0.0191
	3	0.0051	0.0047	0.0062	0.0089	0.0189
	4	0.0063	0.0040	0.0050	0.0090	0.0181
	5	0.0062	0.0045	0.0054	0.0092	0.0181
	6	0.0062	0.0046	0.0056	0.0090	0.0183
	7	0.0058	0.0040	0.0047	0.0093	0.0174
平均值 \bar{x}_5 (mg/L)		0.0060	0.0045	0.0055	0.0093	0.0188
标准偏差 S_5 (mg/L)		0.0004	0.0003	0.0005	0.0008	0.0014

加标浓度 (mg/L)	0.005	0.005	0.005	0.010	0.020
t 值	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143
检出限 (mg/L)	0.002	0.001	0.002	0.003	0.005
测定下限 (mg/L)	0.008	0.004	0.008	0.012	0.020

表 1-5-6 方法检出限、测定下限数据表

验证单位：青岛市环境监测中心站

测试日期：2017年10月11日

目标化合物		ClO ₃ ⁻	ClO ₂ ⁻	BrO ₃ ⁻	DCAA	TCAA
测定次数 (mg/L)	1	0.0091	0.0045	0.0063	0.0112	0.0168
	2	0.0104	0.0054	0.0053	0.0102	0.0247
	3	0.0075	0.0053	0.0054	0.0112	0.0235
	4	0.0110	0.0054	0.0061	0.0104	0.0228
	5	0.0084	0.0054	0.0050	0.0089	0.0264
	6	0.0076	0.0054	0.0056	0.0124	0.0189
	7	0.0066	0.0053	0.0063	0.0121	0.0234
平均值 \bar{x}_6 (mg/L)		0.0087	0.0052	0.0057	0.0109	0.0224
标准偏差 S_6 (mg/L)		0.0016	0.0003	0.0005	0.0012	0.0033
加标浓度 (mg/L)		0.01	0.002	0.005	0.005	0.02
t 值		3.143	3.143	3.143	3.143	3.143
检出限 (mg/L)		0.005	0.001	0.002	0.004	0.01
测定下限 (mg/L)		0.020	0.004	0.008	0.012	0.04

表 1-5-7 方法检出限、测定下限数据表

验证单位：邯郸市环境监测站

测试日期：2017年11月15日

目标化合物		ClO ₃ ⁻	ClO ₂ ⁻	BrO ₃ ⁻	DCAA	TCAA
测定次数 (mg/L)	1	0.0057	0.0050	0.0052	0.0039	0.0198
	2	0.0056	0.0040	0.0052	0.0039	0.0153
	3	0.0049	0.0050	0.0054	0.0043	0.0145
	4	0.0051	0.0044	0.0050	0.0041	0.0125
	5	0.0047	0.0044	0.0045	0.0045	0.0170
	6	0.0050	0.0046	0.0052	0.0049	0.0189
	7	0.0046	0.0043	0.0052	0.0039	0.0223
平均值 \bar{x}_7 (mg/L)		0.0051	0.0045	0.0051	0.0042	0.0172

目标化合物	ClO ₃ ⁻	ClO ₂ ⁻	BrO ₃ ⁻	DCAA	TCAA
标准偏差 S _y (mg/L)	0.0005	0.0004	0.0003	0.0004	0.003
加标浓度 (mg/L)	0.005	0.005	0.005	0.005	0.02
t 值	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143
检出限 (mg/L)	0.002	0.001	0.001	0.001	0.01
测定下限 (mg/L)	0.008	0.004	0.004	0.004	0.04

1.3 方法精密度测试原始数据

下表为 7 家实验室对《水质 氯酸盐、亚氯酸盐、溴酸盐、二氯乙酸和三氯乙酸的测定 离子色谱法》中空白加标样品的精密度数据进行汇总，其结果见表 1-6。

表 1-6-1 精密度测试数据（空白加标样品）

验证单位：辽宁省环境监测实验中心

测试日期：2017 年 9 月 18 日

目标化合物 (mg/L)	测定结果 (mg/L)						平均值 \bar{x}_i (mg/L)	标准偏差 S _i (mg/L)	相对标准偏 差 RSD _i (%)
	1	2	3	4	5	6			
ClO ₃ ⁻	0.025	0.027	0.026	0.027	0.027	0.027	0.027	0.0004	1.5
	0.100	0.101	0.101	0.100	0.100	0.100	0.100	0.0006	0.6
	1.00	1.05	1.04	1.04	1.04	1.04	1.04	0.0028	0.3
ClO ₂ ⁻	0.010	0.010	0.010	0.010	0.010	0.010	0.010	0.0002	2.0
	0.040	0.039	0.038	0.040	0.041	0.040	0.040	0.0008	2.0
	0.400	0.427	0.426	0.424	0.424	0.422	0.423	0.0017	0.4
BrO ₃ ⁻	0.010	0.010	0.010	0.011	0.010	0.009	0.010	0.0004	4
	0.040	0.037	0.037	0.037	0.036	0.038	0.037	0.0004	1.2
	0.400	0.432	0.432	0.430	0.429	0.427	0.428	0.002	0.5
DCAA	0.025	0.025	0.028	0.024	0.026	0.028	0.025	0.0017	6.7
	0.100	0.115	0.112	0.110	0.107	0.110	0.105	0.0037	3.3
	1.00	1.06	1.06	1.06	1.06	1.05	1.05	0.0038	0.4
TCAA	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.0005	1.1
	0.20	0.19	0.19	0.19	0.19	0.19	0.18	0.0009	0.5
	2.00	2.03	2.02	2.01	2.01	2.01	2.01	0.0084	0.4

表 1-6-2 精密度测试数据（空白加标样品）

验证单位：内蒙古自治区环境监测中心站

测试日期：2017 年 10 月 _____

目标化合物 (mg/L)	测定结果 (mg/L)						平均值 \bar{x}_2 (mg/L)	标准偏差 S_2 (mg/L)	相对标准偏 差 RSD_2 (%)	
	1	2	3	4	5	6				
ClO ₃ ⁻	0.025	0.025	0.024	0.026	0.025	0.026	0.025	0.0005	2.1	
	0.100	0.097	0.100	0.097	0.100	0.121	0.102	0.103	0.0091	8.8
	1.00	1.04	1.04	1.03	1.03	1.04	1.05	1.04	0.0064	0.6
ClO ₂ ⁻	0.010	0.011	0.012	0.01	0.007	0.009	0.009	0.01	0.0015	16
	0.040	0.041	0.039	0.04	0.037	0.038	0.036	0.039	0.0019	4.9
	0.400	0.408	0.393	0.397	0.391	0.406	0.401	0.399	0.0069	1.7
BrO ₃ ⁻	0.010	0.010	0.011	0.009	0.008	0.008	0.009	0.009	0.0009	9.9
	0.040	0.043	0.042	0.042	0.041	0.042	0.040	0.042	0.0008	2.0
	0.400	0.416	0.414	0.409	0.411	0.413	0.417	0.413	0.0031	0.7
DCAA	0.025	0.024	0.024	0.022	0.022	0.022	0.023	0.023	0.0009	3.8
	0.100	0.092	0.102	0.089	0.101	0.098	0.111	0.099	0.0078	7.9
	1.00	1.04	1.05	1.04	1.04	1.05	1.06	1.05	0.0069	0.7
TCAA	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.0004	0.7
	0.20	0.20	0.21	0.21	0.2	0.21	0.21	0.21	0.0015	0.7
	2.00	2.11	2.13	2.11	2.13	2.14	2.13	2.13	0.0103	0.5

表 1-6-3 精密度测试数据（空白加标样品）

验证单位：太原市环境监测站

测试日期：2017 年 8 月 2 日 _____

目标化合物 (mg/L)	测定结果 (mg/L)						平均值 \bar{x}_3 (mg/L)	标准偏差 S_3 (mg/L)	相对标准偏 差 RSD_3 (%)	
	1	2	3	4	5	6				
ClO ₃ ⁻	0.025	0.027	0.027	0.027	0.026	0.026	0.027	0.027	0.0004	1.5
	0.100	0.105	0.106	0.106	0.101	0.104	0.103	0.104	0.0016	1.5

目标化合物 (mg/L)		测定结果 (mg/L)						平均值 \bar{x}_3 (mg/L)	标准偏差 S_3 (mg/L)	相对标准偏 差 RSD_3 (%)
		1	2	3	4	5	6			
	1.00	1.03	1.03	1.02	1.02	1.03	1.02	1.02	0.0024	0.2
ClO ₂ ⁻	0.010	0.010	0.011	0.010	0.011	0.011	0.011	0.011	0.0002	1.9
	0.040	0.042	0.042	0.043	0.043	0.041	0.042	0.042	0.0007	1.7
	0.400	0.413	0.414	0.415	0.412	0.412	0.415	0.414	0.0013	0.3
BrO ₃ ⁻	0.010	0.011	0.011	0.011	0.011	0.010	0.011	0.011	0.0003	2.8
	0.040	0.043	0.043	0.042	0.042	0.041	0.043	0.042	0.0009	2.1
	0.400	0.421	0.419	0.422	0.418	0.420	0.417	0.419	0.0015	0.4
DCAA	0.025	0.027	0.027	0.027	0.026	0.028	0.027	0.027	0.0004	1.5
	0.100	0.102	0.104	0.103	0.104	0.104	0.103	0.103	0.0008	0.8
	1.00	0.998	1.00	0.997	1.00	1.00	1.00	1.00	0.0018	1.7
TCAA	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.06	0.05	0.0007	1.3
	0.20	0.21	0.21	0.21	0.21	0.21	0.21	0.21	0.0016	0.8
	2.00	2.04	2.03	2.03	2.04	2.04	2.04	2.04	0.0023	0.1

表 1-6-4 精密度测试数据 (空白加标样品)

验证单位: 扬州市环境监测中心站

测试日期: 2017年8月4日

目标化合物 (mg/L)		测定结果 (mg/L)						平均值 \bar{x}_4 (mg/L)	标准偏差 S_4 (mg/L)	相对标准偏 差 RSD_4 (%)
		1	2	3	4	5	6			
ClO ₃ ⁻	0.025	0.026	0.025	0.025	0.025	0.025	0.025	0.025	0.0006	2.2
	0.100	0.106	0.105	0.106	0.105	0.106	0.106	0.106	0.0005	0.5
	1.00	1.01	1.01	1.01	1.01	1.01	1.01	1.01	0.0020	0.2
ClO ₂ ⁻	0.010	0.009	0.009	0.009	0.010	0.009	0.009	0.009	0.0003	3.2
	0.040	0.040	0.040	0.040	0.041	0.040	0.040	0.040	0.0004	1.0
	0.400	0.402	0.403	0.404	0.406	0.405	0.405	0.404	0.0014	0.4
BrO ₃ ⁻	0.010	0.009	0.009	0.009	0.009	0.009	0.010	0.009	0.0006	6.8

目标化合物 (mg/L)		测定结果 (mg/L)						平均值 \bar{x}_4 (mg/L)	标准偏差 S_4 (mg/L)	相对标准偏 差 RSD_4 (%)
		1	2	3	4	5	6			
	0.040	0.043	0.041	0.041	0.043	0.042	0.043	0.042	0.0011	2.5
	0.400	0.402	0.402	0.402	0.404	0.402	0.412	0.404	0.0040	1.0
DCAA	0.025	0.026	0.025	0.026	0.025	0.025	0.026	0.025	0.0006	2.5
	0.100	0.100	0.101	0.101	0.100	0.101	0.102	0.101	0.0011	1.1
	1.00	1.01	1.01	1.01	1.01	1.01	1.01	1.01	0.0000	0.0
TCAA	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.0017	3.3
	0.20	0.21	0.21	0.21	0.21	0.21	0.21	0.21	0.0006	0.3
	2.00	2.04	2.04	2.04	2.03	2.03	2.04	2.04	0.0059	0.3

表 1-6-5 精密度测试数据 (空白加标样品)

验证单位: 湛江市环境保护监测站

测试日期: 2017年8月31日

目标化合物 (mg/L)		测定结果 (mg/L)						平均值 \bar{x}_5 (mg/L)	标准偏差 S_5 (mg/L)	相对标准偏 差 RSD_5 (%)
		1	2	3	4	5	6			
ClO_3^-	0.025	0.028	0.028	0.029	0.026	0.028	0.026	0.027	0.0013	4.6
	0.100	0.095	0.088	0.095	0.090	0.094	0.089	0.092	0.0029	3.2
	1.00	0.996	0.998	1.00	0.996	1.01	0.999	1.00	0.0050	0.5
ClO_2^-	0.010	0.009	0.009	0.010	0.010	0.009	0.009	0.009	0.0004	4.7
	0.040	0.038	0.038	0.038	0.038	0.038	0.038	0.038	0.0002	0.6
	0.400	0.400	0.401	0.402	0.401	0.404	0.400	0.401	0.0015	0.4
BrO_3^-	0.010	0.010	0.009	0.011	0.011	0.011	0.010	0.010	0.0007	6.4
	0.040	0.040	0.039	0.039	0.039	0.039	0.039	0.039	0.0003	0.7
	0.400	0.398	0.399	0.401	0.402	0.405	0.403	0.401	0.0026	0.6
DCAA	0.025	0.023	0.022	0.022	0.023	0.024	0.027	0.023	0.0019	8.1
	0.100	0.104	0.103	0.103	0.095	0.102	0.102	0.101	0.0032	3.2
	1.00	0.966	0.966	0.963	0.959	0.971	0.959	0.964	0.0046	0.5

目标化合物 (mg/L)		测定结果 (mg/L)						平均值 \bar{x}_5 (mg/L)	标准偏差 S_5 (mg/L)	相对标准偏 差 RSD_5 (%)
		1	2	3	4	5	6			
TCAA	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.0013	2.7
	0.20	0.18	0.19	0.18	0.18	0.19	0.19	0.18	0.0019	1.1
	2.00	2.02	2.02	2.02	2.00	2.04	2.02	2.02	0.0117	0.6

表 1-6-6 精密度测试数据 (空白加标样品)

验证单位: 青岛市环境监测中心站

测试日期: 2017年10月12日

目标化合物 (mg/L)		测定结果 (mg/L)						平均值 \bar{x}_6 (mg/L)	标准偏差 S_6 (mg/L)	相对标准偏 差 RSD_6 (%)
		1	2	3	4	5	6			
ClO_3^-	0.025	0.025	0.025	0.026	0.024	0.026	0.025	0.025	0.0005	2.0
	0.100	0.104	0.103	0.104	0.102	0.103	0.101	0.103	0.0011	1.1
	1.00	1.01	1.00	1.02	1.01	1.03	1.03	1.02	0.0119	1.2
ClO_2^-	0.010	0.008	0.010	0.009	0.008	0.009	0.010	0.009	0.0009	9.4
	0.040	0.038	0.040	0.037	0.036	0.037	0.037	0.038	0.0012	3.2
	0.400	0.397	0.401	0.402	0.399	0.406	0.403	0.401	0.0032	0.8
BrO_3^-	0.010	0.013	0.008	0.010	0.009	0.010	0.010	0.010	0.0016	16
	0.040	0.038	0.041	0.040	0.038	0.041	0.043	0.040	0.0020	4.9
	0.400	0.398	0.399	0.398	0.400	0.405	0.402	0.400	0.0026	0.6
DCAA	0.025	0.025	0.026	0.026	0.026	0.025	0.026	0.025	0.0006	2.2
	0.100	0.098	0.096	0.102	0.104	0.102	0.095	0.099	0.0037	3.7
	1.00	1.01	1.00	1.01	1.03	1.03	1.01	1.02	0.0115	1.1
TCAA	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.0007	1.4
	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.0022	1.1
	2.00	1.99	2.01	2.00	1.99	2.02	2.03	2.01	0.0163	0.8

表 1-6-7 精密度测试数据（空白加标样品）

验证单位：邯郸市环境监测站

测试日期：2017年11月16日

目标化合物 (mg/L)	测定结果 (mg/L)						平均值 \bar{x}_7 (mg/L)	标准偏差 S_7 (mg/L)	相对标准偏 差 RSD_7 (%)	
	1	2	3	4	5	6				
ClO ₃ ⁻	0.025	0.024	0.028	0.029	0.023	0.026	0.026	0.026	0.0023	9.0
	0.100	0.095	0.094	0.095	0.096	0.098	0.094	0.095	0.0015	1.5
	1.00	0.99	1.01	1.01	0.98	1.01	1.00	1.00	0.0121	1.2
ClO ₂ ⁻	0.010	0.010	0.009	0.008	0.009	0.009	0.009	0.009	0.0007	7.4
	0.040	0.038	0.038	0.036	0.038	0.036	0.038	0.037	0.0010	2.8
	0.400	0.402	0.403	0.402	0.402	0.401	0.401	0.402	0.0010	0.2
BrO ₃ ⁻	0.010	0.009	0.009	0.010	0.009	0.009	0.010	0.009	0.0007	7.8
	0.040	0.038	0.040	0.044	0.040	0.040	0.042	0.041	0.0021	5.1
	0.400	0.401	0.402	0.402	0.401	0.402	0.404	0.402	0.0012	0.3
DCAA	0.025	0.023	0.025	0.030	0.030	0.025	0.028	0.027	0.0030	11
	0.100	0.105	0.110	0.108	0.093	0.103	0.110	0.105	0.0066	6.3
	1.00	1.02	1.01	1.00	0.99	1.06	0.99	1.01	0.0262	2.6
TCAA	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.0009	1.9
	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.0022	1.1
	2.00	2.02	2.01	2.02	2.00	2.00	2.00	2.01	0.0069	0.3

1.4 方法准确度及实际样品测试原始数据

下表为7家实验室对《水质 氯酸盐、亚氯酸盐、溴酸盐、二氯乙酸和三氯乙酸的测定 离子色谱法》中地表水、地下水、生活污水厂出口水和医院废水的加标样品进行准确度和回收率数据进行汇总，其结果见表 1-7~表 1-10。

表 1-7-1 地表水样品加标测试数据

验证单位：辽宁省环境监测实验中心

测试日期：2017年9月21日

目标化合物		测定结果 (mg/L)						平均值 \bar{x}_1 、 \bar{y}_1 (mg/L)	加标量 μ (mg/L)	标准偏差 S_1 (mg/L)	相对标准偏 差 RSD_1 (%)	加标回收 率 P_1 (%)
		1	2	3	4	5	6					
ClO ₃ ⁻	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.08	0.0008	1.0	106
	加标样品	0.084	0.084	0.085	0.084	0.086	0.084	0.085				
ClO ₂ ⁻	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.02	0.0012	6.2	95.0
	加标样品	0.021	0.019	0.020	0.018	0.018	0.019	0.019				
BrO ₃ ⁻	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.02	0.0008	3.8	100
	加标样品	0.021	0.020	0.020	0.021	0.020	0.019	0.020				
DCAA	样品	0.033	0.031	0.034	0.035	0.035	0.035	0.034	0.04	0.0013	1.0	92.0
	加标样品	0.125	0.127	0.126	0.125	0.125	0.128	0.126				
TCAA	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.2	0.0053	2.6	102
	加标样品	0.209	0.209	0.203	0.195	0.201	0.202	0.203				

注：ND 表示未检出。

表 1-7-2 地表水样品加标测试数据

验证单位：内蒙古自治区环境监测中心站

测试日期：2017年10月

目标化合物		测定结果 (mg/L)						平均值 \bar{x}_2 、 \bar{y}_2 (mg/L)	加标量 μ (mg/L)	标准偏差 S_2 (mg/L)	相对标准偏 差 RSD_2 (%)	加标回收 率 P_2 (%)
		1	2	3	4	5	6					
ClO ₃ ⁻	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.08	0.0043	5.6	95.0
	加标样品	0.083	0.076	0.077	0.072	0.071	0.075	0.076				
ClO ₂ ⁻	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.02	0.0008	4.1	100
	加标样品	0.021	0.021	0.019	0.020	0.020	0.021	0.020				
BrO ₃ ⁻	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.02	0.0005	2.5	105
	加标样品	0.021	0.022	0.021	0.021	0.021	0.022	0.021				
DCAA	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.04	0.0036	8.3	108
	加标样品	0.049	0.044	0.042	0.038	0.043	0.042	0.043				
TCAA	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.2	0.0150	8.1	93.0
	加标样品	0.188	0.196	0.189	0.190	0.156	0.196	0.186				

注：ND 表示未检出。

表 1-7-3 地表水样品加标测试数据

验证单位：太原市环境监测中心站

测试日期：2017年9月18日

目标化合物		测定结果 (mg/L)						平均值 \bar{x}_3 、 \bar{y}_3 (mg/L)	加标量 μ (mg/L)	标准偏差 S_3 (mg/L)	相对标准偏 差 RSD_3 (%)	加标回收 率 P_3 (%)
		1	2	3	4	5	6					
ClO ₃ ⁻	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.08	0.0016	1.8	114
	加标样品	0.089	0.092	0.091	0.090	0.093	0.089	0.091				
ClO ₂ ⁻	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.02	0.0005	2.5	105
	加标样品	0.021	0.021	0.022	0.021	0.021	0.022	0.021				
BrO ₃ ⁻	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.02	0.0004	1.9	110
	加标样品	0.022	0.022	0.021	0.022	0.022	0.022	0.022				
DCAA	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.04	0.0019	4.4	110
	加标样品	0.046	0.045	0.044	0.042	0.041	0.045	0.044				
TCAA	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.2	0.0020	0.9	116
	加标样品	0.232	0.230	0.234	0.230	0.232	0.235	0.232				

注：ND 表示未检出。

表 1-7-4 地表水样品加标测试数据

验证单位：扬州市环境监测中心站

测试日期：2017年9月12日

目标化合物		测定结果 (mg/L)						平均值 \bar{x}_4 、 \bar{y}_4 (mg/L)	加标量 μ (mg/L)	标准偏差 S_4 (mg/L)	相对标准偏 差 RSD_4 (%)	加标回收 率 P_4 (%)
		1	2	3	4	5	6					
ClO ₃ ⁻	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.08	0.0018	2.2	98.8
	加标样品	0.080	0.080	0.078	0.080	0.077	0.076	0.079				
ClO ₂ ⁻	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.02	0.0000	0.0	90.0
	加标样品	0.018	0.018	0.018	0.018	0.018	0.018	0.018				
BrO ₃ ⁻	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.02	0.0005	3.7	75.0
	加标样品	0.015	0.014	0.015	0.015	0.014	0.014	0.015				
DCAA	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.04	0.0061	15	101
	加标样品	0.043	0.032	0.041	0.043	0.049	0.035	0.041				
TCAA	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.2	0.0014	0.7	95.0
	加标样品	0.192	0.189	0.189	0.190	0.191	0.192	0.190				

注：ND 表示未检出。

表 1-7-5 地表水样品加标测试数据

验证单位：湛江市环境保护监测站

测试日期：2017年9月20日

目标化合物		测定结果 (mg/L)						平均值 \bar{x}_5 、 \bar{y}_5 (mg/L)	加标量 μ (mg/L)	标准偏差 S_5 (mg/L)	相对标准偏 差 RSD_5 (%)	加标回收 率 P_5 (%)
		1	2	3	4	5	6					
ClO ₃ ⁻	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.08	0.0000	0.0	92.5
	加标样品	0.074	0.074	0.074	0.074	0.074	0.074	0.074				
ClO ₂ ⁻	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.02	0.0004	2.3	90.8
	加标样品	0.018	0.018	0.018	0.018	0.018	0.019	0.018				
BrO ₃ ⁻	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.02	0.0005	2.7	97.5
	加标样品	0.019	0.020	0.020	0.019	0.019	0.020	0.020				
DCAA	样品	0.035	0.035	0.034	0.033	0.035	0.033	0.034	0.04	0.0004	0.5	105
	加标样品	0.076	0.076	0.076	0.076	0.076	0.077	0.076				
TCAA	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.2	0.0018	1.0	91.1
	加标样品	0.180	0.183	0.185	0.181	0.181	0.183	0.182				

注：ND 表示未检出。

表 1-7-6 地表水样品加标测试数据

验证单位：青岛市环境监测中心站

测试日期：2017年10月15日

目标化合物		测定结果 (mg/L)						平均值 \bar{x}_6 、 \bar{y}_6 (mg/L)	加标量 μ (mg/L)	标准偏差 S_6 (mg/L)	相对标准偏 差 RSD_6 (%)	加标回收 率 P_6 (%)
		1	2	3	4	5	6					
ClO ₃ ⁻	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.08	0.0020	2.3	109
	加标样品	0.087	0.087	0.086	0.083	0.087	0.089	0.087				
ClO ₂ ⁻	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.02	0.0019	11	85.0
	加标样品	0.017	0.015	0.016	0.018	0.019	0.014	0.017				
BrO ₃ ⁻	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.02	0.0023	13	90.0
	加标样品	0.016	0.015	0.018	0.019	0.016	0.021	0.018				
DCAA	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.04	0.0008	2.2	92.5
	加标样品	0.036	0.036	0.038	0.037	0.036	0.037	0.037				
TCAA	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.2	0.0052	2.7	98.5
	加标样品	0.192	0.20	0.205	0.197	0.192	0.193	0.197				

注：ND 表示未检出。

表 1-7-7 地表水样品加标测试数据

验证单位：邯郸市环境监测站

测试日期：2017年11月17日

目标化合物		测定结果 (mg/L)						平均值 \bar{x}_7 、 \bar{y}_7 (mg/L)	加标量 μ (mg/L)	标准偏差 S_7 (mg/L)	相对标准偏 差 RSD_7 (%)	加标回收 率 P_7 (%)
		1	2	3	4	5	6					
ClO ₃ ⁻	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.08	0.0039	4.6	105
	加标样品	0.084	0.080	0.076	0.074	0.077	0.074	0.084				
ClO ₂ ⁻	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.02	0.0008	4.2	90.0
	加标样品	0.019	0.018	0.019	0.018	0.018	0.017	0.018				
BrO ₃ ⁻	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.02	0.0008	4.2	90.0
	加标样品	0.020	0.021	0.020	0.021	0.020	0.019	0.018				
DCAA	样品	0.035	0.035	0.034	0.033	0.035	0.033	0.034	0.04	0.0036	8.3	108
	加标样品	0.049	0.044	0.042	0.038	0.043	0.042	0.043				
TCAA	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.2	0.0048	2.4	100
	加标样品	0.210	0.210	0.203	0.198	0.202	0.203	0.201				

注：ND 表示未检出。

表 1-8-1 地下水样品加标测试数据

验证单位：辽宁省环境监测实验中心

测试日期：2017年9月26日

目标化合物		测定结果 (mg/L)						平均值 \bar{x}_1 、 \bar{y}_1 (mg/L)	加标量 μ (mg/L)	标准偏差 S_1 (mg/L)	相对标准偏 差 RSD_1 (%)	加标回收 率 P_1 (%)
		1	2	3	4	5	6					
ClO ₃ ⁻	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.08	0.0005	0.6	99.6
	加标样品	0.079	0.079	0.080	0.080	0.080	0.080	0.080				
ClO ₂ ⁻	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.02	0.0012	6.5	90.8
	加标样品	0.017	0.017	0.018	0.019	0.018	0.020	0.018				
BrO ₃ ⁻	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.02	0.0005	2.5	103
	加标样品	0.021	0.021	0.021	0.021	0.020	0.020	0.021				
DCAA	样品	0.025	0.026	0.027	0.025	0.026	0.026	0.026	0.04	0.0010	1.5	102
	加标样品	0.067	0.067	0.066	0.067	0.065	0.068	0.067				
TCAA	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.2	0.0057	2.7	106
	加标样品	0.216	0.217	0.217	0.207	0.206	0.206	0.212				

注：ND 表示未检出。

表 1-8-2 地下水样品加标测试数据

验证单位：内蒙古自治区环境监测中心站

测试日期：2017 年 10 月

目标化合物		测定结果 (mg/L)						平均值 \bar{x}_2 、 \bar{y}_2 (mg/L)	加标量 μ (mg/L)	标准偏差 S_2 (mg/L)	相对标准偏 差 RSD_2 (%)	加标回收 率 P_2 (%)
		1	2	3	4	5	6					
ClO ₃ ⁻	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.08	0.0005	0.5	120
	加标样品	0.096	0.096	0.097	0.096	0.096	0.097	0.096				
ClO ₂ ⁻	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.02	0.0008	3.5	120
	加标样品	0.025	0.023	0.025	0.025	0.024	0.025	0.024				
BrO ₃ ⁻	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.02	0.0009	5.3	85
	加标样品	0.017	0.016	0.018	0.018	0.016	0.017	0.017				
DCAA	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.04	0.0017	4.6	90
	加标样品	0.035	0.035	0.034	0.038	0.038	0.036	0.036				
TCAA	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.2	0.0065	3.3	97
	加标样品	0.200	0.187	0.191	0.201	0.186	0.196	0.194				

注：ND 表示未检出。

表 1-8-3 地下水样品加标测试数据

验证单位：太原市环境监测站

测试日期：2017 年 9 月 18 日

目标化合物		测定结果 (mg/L)						平均值 \bar{x}_3 、 \bar{y}_3 (mg/L)	加标量 μ (mg/L)	标准偏差 S_3 (mg/L)	相对标准偏 差 RSD_3 (%)	加标回收 率 P_3 (%)
		1	2	3	4	5	6					
ClO ₃ ⁻	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.08	0.0017	2.1	105
	加标样品	0.086	0.084	0.085	0.085	0.084	0.081	0.084				
ClO ₂ ⁻	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.02	0.0008	3.6	105
	加标样品	0.021	0.020	0.021	0.022	0.020	0.021	0.021				
BrO ₃ ⁻	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.02	0.0005	2.5	105
	加标样品	0.021	0.021	0.021	0.021	0.020	0.020	0.021				
DCAA	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.04	0.0014	3.3	105
	加标样品	0.044	0.041	0.042	0.042	0.041	0.040	0.042				
TCAA	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.2	0.0017	0.9	97.5
	加标样品	0.194	0.196	0.195	0.195	0.198	0.193	0.195				

注：ND 表示未检出。

表 1-8-4 地下水样品加标测试数据

验证单位：扬州市环境监测中心站

测试日期：2017年9月12日

目标化合物		测定结果 (mg/L)						平均值 \bar{x}_4 、 \bar{y}_4 (mg/L)	加标量 μ (mg/L)	标准偏差 S_4 (mg/L)	相对标准偏 差 RSD_4 (%)	加标回收 率 P_4 (%)
		1	2	3	4	5	6					
ClO ₃ ⁻	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.08	0.0187	22.0	107
	加标样品	0.083	0.088	0.088	0.084	0.084	0.084	0.085				
ClO ₂ ⁻	样品	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.02	0.0004	1.9	98.5
	加标样品	0.021	0.020	0.021	0.021	0.021	0.021	0.021				
BrO ₃ ⁻	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.02	0.0004	2.1	94.3
	加标样品	0.018	0.019	0.019	0.019	0.019	0.019	0.019				
DCAA	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.04	0.0047	11.6	100
	加标样品	0.043	0.036	0.041	0.043	0.045	0.033	0.040				
TCAA	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.2	0.0040	1.9	103
	加标样品	0.209	0.206	0.203	0.207	0.202	0.213	0.207				

注：ND 表示未检出。

表 1-8-5 地下水样品加标测试数据

验证单位：湛江市环境保护监测站

测试日期：2017年9月19日

目标化合物		测定结果 (mg/L)						平均值 \bar{x}_5 、 \bar{y}_5 (mg/L)	加标量 μ (mg/L)	标准偏差 S_5 (mg/L)	相对标准偏 差 RSD_5 (%)	加标回收 率 P_5 (%)
		1	2	3	4	5	6					
ClO ₃ ⁻	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.08	0.0004	0.5	95
	加标样品	0.076	0.076	0.076	0.076	0.076	0.077	0.076				
ClO ₂ ⁻	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.02	0.0004	2.0	100
	加标样品	0.020	0.020	0.020	0.020	0.020	0.019	0.020				
BrO ₃ ⁻	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.02	0.0005	2.7	95.0
	加标样品	0.019	0.020	0.020	0.019	0.019	0.019	0.019				
DCAA	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.04	0.0004	1.0	105
	加标样品	0.042	0.042	0.042	0.043	0.042	0.042	0.042				
TCAA	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.2	0.0016	0.9	93.5
	加标样品	0.186	0.186	0.189	0.185	0.185	0.188	0.187				

注：ND 表示未检出。

表 1-8-6 地下水样品加标测试数据

验证单位：青岛市环境监测中心站

测试日期：2017 年 10 月 15 日

目标化合物		测定结果 (mg/L)						平均值 \bar{x}_6 、 \bar{y}_6 (mg/L)	加标量 μ (mg/L)	标准偏差 S_6 (mg/L)	相对标准偏 差 RSD_6 (%)	加标回收 率 P_6 (%)
		1	2	3	4	5	6					
ClO ₃ ⁻	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.08	0.0015	1.8	108
	加标样品	0.085	0.083	0.086	0.085	0.087	0.087	0.086				
ClO ₂ ⁻	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.02	0.0023	13.6	85
	加标样品	0.014	0.018	0.014	0.017	0.019	0.019	0.017				
BrO ₃ ⁻	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.02	0.0023	14.6	80
	加标样品	0.018	0.015	0.015	0.019	0.013	0.018	0.016				
DCAA	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.04	0.0016	4.3	95
	加标样品	0.039	0.039	0.038	0.036	0.035	0.038	0.038				
TCAA	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.2	0.0042	2.1	101
	加标样品	0.204	0.203	0.200	0.193	0.201	0.204	0.201				

注：ND 表示未检出。

表 1-8-7 地下水样品加标测试数据

验证单位：邯郸市环境监测站

测试日期：2017 年 11 月 17 日

目标化合物		测定结果 (mg/L)						平均值 \bar{x}_7 、 \bar{y}_7 (mg/L)	加标量 μ (mg/L)	标准偏差 S_7 (mg/L)	相对标准偏 差 RSD_7 (%)	加标回收 率 P_7 (%)
		1	2	3	4	5	6					
ClO ₃ ⁻	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.08	0.0012	1.6	95.0
	加标样品	0.078	0.078	0.076	0.079	0.076	0.077	0.076				
ClO ₂ ⁻	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.02	0.0010	4.9	100
	加标样品	0.018	0.020	0.020	0.018	0.020	0.019	0.020				
BrO ₃ ⁻	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.02	0.0012	5.8	105
	加标样品	0.019	0.019	0.021	0.021	0.022	0.020	0.021				
DCAA	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.04	0.0008	2.0	100
	加标样品	0.041	0.042	0.041	0.043	0.041	0.042	0.040				
TCAA	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.2	0.0056	2.9	97.5
	加标样品	0.196	0.196	0.199	0.189	0.185	0.188	0.195				

注：ND 表示未检出。

表 1-9-1 污水厂出口水样加标测试数据

验证单位：辽宁省环境监测实验中心

测试日期：2017年9月28日

目标化合物		测定结果 (mg/L)						平均值 \bar{x}_1 、 \bar{y}_1 (mg/L)	加标量 μ (mg/L)	标准偏差 S_1 (mg/L)	相对标准偏 差 RSD_1 (%)	加标回收 率 P_1 (%)
		1	2	3	4	5	6					
ClO ₃ ⁻	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.08	0.0010	1.2	107
	加标样品	0.086	0.084	0.085	0.085	0.087	0.086	0.086				
ClO ₂ ⁻	样品	0.009	0.011	0.008	0.007	0.009	0.010	0.009	0.02	0.0037	13.2	95.0
	加标样品	0.029	0.031	0.025	0.022	0.030	0.031	0.028				
BrO ₃ ⁻	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.02	0.0010	4.9	107
	加标样品	0.021	0.022	0.023	0.021	0.020	0.021	0.021				
DCAA	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.04	0.0015	3.3	114
	加标样品	0.046	0.044	0.044	0.048	0.045	0.046	0.046				
TCAA	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.2	0.0107	5.0	106
	加标样品	0.227	0.226	0.205	0.205	0.207	0.206	0.213				

注：ND 表示未检出。

表 1-9-2 污水厂出口水样加标测试数据

验证单位：内蒙古自治区环境监测中心站

测试日期：2017年10月

目标化合物		测定结果 (mg/L)						平均值 \bar{x}_2 、 \bar{y}_2 (mg/L)	加标量 μ (mg/L)	标准偏差 S_2 (mg/L)	相对标准偏 差 RSD_2 (%)	加标回收 率 P_2 (%)
		1	2	3	4	5	6					
ClO ₃ ⁻	样品	0.100	0.102	0.104	0.102	0.103	0.103	0.102	0.08	0.0017	0.9	109
	加标样品	0.190	0.191	0.189	0.189	0.186	0.188	0.189				
ClO ₂ ⁻	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.02	0.0043	23.8	90
	加标样品	0.016	0.024	0.016	0.015	0.016	0.024	0.018				
BrO ₃ ⁻	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.02	0.0000	0.0	105
	加标样品	0.021	0.021	0.021	0.021	0.021	0.021	0.021				
DCAA	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.04	0.0008	1.6	128
	加标样品	0.050	0.051	0.050	0.052	0.050	0.051	0.051				
TCAA	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.2	0.0020	0.9	113
	加标样品	0.225	0.225	0.225	0.226	0.229	0.229	0.226				

注：ND 表示未检出。

表 1-9-3 污水厂出口水样加标测试数据

验证单位：太原市环境监测站

测试日期：2017年9月18日

目标化合物		测定结果 (mg/L)						平均值 \bar{x}_3 、 \bar{y}_3 (mg/L)	加标量 μ (mg/L)	标准偏差 S_3 (mg/L)	相对标准偏 差 RSD_3 (%)	加标回收 率 P_3 (%)
		1	2	3	4	5	6					
ClO ₃ ⁻	样品	0.046	0.045	0.051	0.053	0.045	0.048	0.048	0.08	0.0024	1.9	96.2
	加标样品	0.125	0.125	0.123	0.121	0.128	0.126					
ClO ₂ ⁻	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.02	0.0005	2.5	110
	加标样品	0.021	0.021	0.021	0.022	0.022	0.022					
BrO ₃ ⁻	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.02	0.0005	2.7	100
	加标样品	0.020	0.019	0.020	0.020	0.019	0.019					
DCAA	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.04	0.0008	2.0	102
	加标样品	0.041	0.040	0.042	0.040	0.041	0.040					
TCAA	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.2	0.0050	2.5	102
	加标样品	0.209	0.207	0.210	0.202	0.200	0.198					

注：ND 表示未检出。

表 1-9-4 污水厂出口水样加标测试数据

验证单位：扬州市环境监测中心站

测试日期：2017年9月12日

目标化合物		测定结果 (mg/L)						平均值 \bar{x}_4 、 \bar{y}_4 (mg/L)	加标量 μ (mg/L)	标准偏差 S_4 (mg/L)	相对标准偏 差 RSD_4 (%)	加标回收 率 P_4 (%)
		1	2	3	4	5	6					
ClO ₃ ⁻	样品	0.011	0.010	0.011	0.010	0.010	0.011	0.010	0.08	0.0050	5.7	97.2
	加标样品	0.092	0.090	0.082	0.091	0.093	0.082					
ClO ₂ ⁻	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.02	0.0005	2.9	90.0
	加标样品	0.018	0.018	0.019	0.018	0.019	0.018					
BrO ₃ ⁻	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.02	0.0000	0.0	90.0
	加标样品	0.018	0.018	0.018	0.018	0.018	0.018					
DCAA	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.04	0.0050	14.5	87.5
	加标样品	0.03	0.033	0.034	0.04	0.041	0.029					
TCAA	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.2	0.0024	1.2	100
	加标样品	0.199	0.202	0.196	0.202	0.200	0.202					

注：ND 表示未检出。

表 1-9-5 污水厂出口水样加标测试数据

验证单位：湛江市环境保护监测站

测试日期：2017年9月19日

目标化合物		测定结果 (mg/L)						平均值 \bar{x}_5 、 \bar{y}_5 (mg/L)	加标量 μ (mg/L)	标准偏差 S_5 (mg/L)	相对标准偏 差 RSD_5 (%)	加标回收 率 P_5 (%)
		1	2	3	4	5	6					
ClO ₃ ⁻	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.08	0.0008	1.1	92.9
	加标样品	0.074	0.074	0.074	0.074	0.076	0.074	0.074				
ClO ₂ ⁻	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.02	0.0005	2.9	90.0
	加标样品	0.019	0.019	0.018	0.018	0.018	0.018	0.018				
BrO ₃ ⁻	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.02	0.0004	2.1	95.8
	加标样品	0.019	0.019	0.020	0.019	0.019	0.019	0.019				
DCAA	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.04	0.0005	1.2	107
	加标样品	0.043	0.042	0.042	0.043	0.043	0.043	0.043				
TCAA	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.2	0.0019	1.1	92.2
	加标样品	0.184	0.184	0.183	0.183	0.183	0.188	0.184				

注：ND 表示未检出。

表 1-9-6 污水厂出口水样加标测试数据

验证单位：青岛市环境监测中心站

测试日期：2017年10月15日

目标化合物		测定结果 (mg/L)						平均值 \bar{x}_6 、 \bar{y}_6 (mg/L)	加标量 μ (mg/L)	标准偏差 S_6 (mg/L)	相对标准偏 差 RSD_6 (%)	加标回收 率 P_6 (%)
		1	2	3	4	5	6					
ClO ₃ ⁻	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.08	0.0028	3.2	109
	加标样品	0.083	0.088	0.087	0.089	0.084	0.090	0.086				
ClO ₂ ⁻	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.02	0.0028	16	85.0
	加标样品	0.013	0.019	0.019	0.017	0.018	0.013	0.017				
BrO ₃ ⁻	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.02	0.0019	11	85.0
	加标样品	0.017	0.019	0.018	0.015	0.014	0.016	0.017				
DCAA	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.04	0.0017	4.5	100
	加标样品	0.043	0.038	0.040	0.039	0.040	0.041	0.038				
TCAA	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.2	0.0042	2.1	96.5
	加标样品	0.196	0.197	0.192	0.191	0.196	0.186	0.201				

注：ND 表示未检出。

表 1-9-7 污水厂出口水样加标测试数据

验证单位：邯郸市环境监测站

测试日期：2017年11月17日

目标化合物		测定结果 (mg/L)						平均值 \bar{x}_7 、 \bar{y}_7 (mg/L)	加标量 μ (mg/L)	标准偏差 S_7 (mg/L)	相对标准偏 差 RSD_7 (%)	加标回收 率 P_7 (%)
		1	2	3	4	5	6					
ClO ₃ ⁻	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.08	0.0012	1.6	92.5
	加标样品	0.075	0.074	0.075	0.074	0.076	0.077	0.074				
ClO ₂ ⁻	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.02	0.0014	8.0	85.0
	加标样品	0.016	0.018	0.019	0.016	0.019	0.018	0.017				
BrO ₃ ⁻	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.02	0.0010	4.7	105
	加标样品	0.019	0.021	0.021	0.021	0.022	0.021	0.021				
DCAA	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.04	0.0009	2.2	103
	加标样品	0.041	0.042	0.041	0.043	0.042	0.043	0.041				
TCAA	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.2	0.0033	1.5	107
	加标样品	0.210	0.213	0.205	0.206	0.211	0.206	0.214				

注：ND 表示未检出。

表 1-10-1 医疗废水加标测试数据

验证单位：辽宁省环境监测实验中心

测试日期：2018年03月

目标化合物		测定结果 (mg/L)						平均值 \bar{x}_1 、 \bar{y}_1 (mg/L)	加标量 μ (mg/L)	标准偏差 S_1 (mg/L)	相对标准偏 差 RSD_1 (%)	加标回收 率 P_1 (%)
		1	2	3	4	5	6					
ClO ₃ ⁻	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/	/	/
	加标样品 1	0.036	0.037	0.040	0.035	0.041	0.037	0.038	0.04	0.0023	6.2	94.2
	加标样品 2	0.085	0.091	0.088	0.084	0.083	0.086	0.086	0.10	0.0029	3.4	86.2
ClO ₂ ⁻	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/	/	/
	加标样品 1	0.016	0.016	0.017	0.017	0.016	0.017	0.017	0.02	0.0005	3.3	82.5
	加标样品 2	0.047	0.042	0.042	0.040	0.041	0.041	0.042	0.05	0.0025	5.9	84.3
BrO ₃ ⁻	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/	/	/
	加标样品 1	0.018	0.017	0.019	0.021	0.019	0.021	0.019	0.02	0.0016	8.4	95.8
	加标样品 2	0.046	0.039	0.047	0.048	0.041	0.041	0.044	0.05	0.0038	8.6	87.3
DCAA	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/	/	/
	加标样品 1	0.078	0.085	0.113	0.110	0.098	0.087	0.095	0.08	0.0142	15	119
	加标样品 2	0.188	0.179	0.196	0.172	0.178	0.185	0.183	0.20	0.0085	4.6	91.5
TCAA	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/	/	/
	加标样品 1	0.089	0.091	0.089	0.086	0.084	0.084	0.087	0.10	0.0029	3.4	87.2

目标化合物	测定结果 (mg/L)						平均值 \bar{x}_1 、 \bar{y}_1 (mg/L)	加标量 μ (mg/L)	标准偏差 S_1 (mg/L)	相对标准偏 差 RSD_1 (%)	加标回收 率 P_1 (%)
	1	2	3	4	5	6					
加标样品 2	0.206	0.205	0.207	0.203	0.198	0.204	0.204	0.25	0.0032	1.6	81.5

注：ND 表示未检出。

表 1-10-2 医疗废水加标测试数据

验证单位：内蒙古自治区环境监测中心站

测试日期：2018 年 03 月

目标化合物		测定结果 (mg/L)						平均值 \bar{x}_2 、 \bar{y}_2 (mg/L)	加标量 μ (mg/L)	标准偏差 S_2 (mg/L)	相对标准偏 差 RSD_2 (%)	加标回收 率 P_2 (%)
		1	2	3	4	5	6					
ClO ₃ ⁻	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/	/	/
	加标样品 1	0.041	0.042	0.042	0.041	0.044	0.041	0.042	0.04	0.0011	2.6	105
	加标样品 2	0.105	0.103	0.105	0.104	0.105	0.105	0.104	0.10	0.0008	7.7	104
ClO ₂ ⁻	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/	/	/
	加标样品 1	0.018	0.017	0.019	0.017	0.017	0.018	0.018	0.02	0.0008	4.4	90
	加标样品 2	0.044	0.048	0.045	0.045	0.044	0.047	0.046	0.05	0.0015	3.3	91
BrO ₃ ⁻	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/	/	/
	加标样品 1	0.020	0.020	0.019	0.021	0.021	0.021	0.020	0.02	0.0008	4.0	100
	加标样品 2	0.047	0.047	0.046	0.045	0.047	0.046	0.046	0.05	0.0008	1.7	92
DCAA	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/	/	/
	加标样品 1	0.067	0.069	0.072	0.075	0.069	0.068	0.070	0.08	0.0028	3.9	88
	加标样品 2	0.188	0.170	0.184	0.177	0.178	0.174	0.179	0.20	0.0060	3.4	90
TCAA	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/	/	/
	加标样品 1	0.102	0.102	0.102	0.102	0.102	0.102	0.102	0.10	0.0000	0.0	102
	加标样品 2	0.247	0.251	0.248	0.249	0.251	0.251	0.250	0.25	0.0016	0.6	100

注：ND 表示未检出。

表 1-10-3 医疗废水加标测试数据

验证单位：太原市环境监测中心站

测试日期：2018 年 03 月

目标化合物		测定结果 (mg/L)						平均值 \bar{x}_3 、 \bar{y}_3 (mg/L)	加标量 μ (mg/L)	标准偏差 S_3 (mg/L)	相对标准偏 差 RSD_3 (%)	加标回收 率 P_3 (%)
		1	2	3	4	5	6					
ClO ₃ ⁻	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/	/	/
	加标样品 1	0.048	0.046	0.05	0.047	0.049	0.048	0.048	0.04	0.0014	2.9	120
	加标样品 2	0.112	0.118	0.115	0.12	0.116	0.115	0.116	0.1	0.0028	2.4	116

目标化合物		测定结果 (mg/L)						平均值 \bar{x}_3 、 \bar{y}_3 (mg/L)	加标量 μ (mg/L)	标准偏差 S_3 (mg/L)	相对标准偏 差 RSD_3 (%)	加标回收 率 P_3 (%)
		1	2	3	4	5	6					
ClO ₂ ⁻	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/	/	/
	加标样品 1	0.021	0.021	0.022	0.021	0.021	0.022	0.021	0.02	0.0005	2.5	105
	加标样品 2	0.052	0.053	0.05	0.052	0.051	0.053	0.052	0.05	0.0012	2.2	104
BrO ₃ ⁻	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/	/	/
	加标样品 1	0.022	0.022	0.021	0.021	0.02	0.022	0.021	0.02	0.0008	3.9	105
	加标样品 2	0.052	0.05	0.052	0.051	0.051	0.05	0.051	0.05	0.0009	1.8	102
DCAA	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/	/	/
	加标样品 1	0.093	0.092	0.095	0.091	0.089	0.09	0.092	0.08	0.0022	2.3	115
	加标样品 2	0.206	0.21	0.208	0.201	0.204	0.205	0.206	0.2	0.0031	1.5	103
TCAA	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/	/	/
	加标样品 1	0.118	0.116	0.111	0.115	0.114	0.117	0.115	0.1	0.0025	2.2	115
	加标样品 2	0.277	0.273	0.27	0.273	0.274	0.269	0.273	0.25	0.0029	1.1	109

注：ND 表示未检出。

表 1-10-4 医疗废水加标测试数据

验证单位：扬州市环境监测中心站

测试日期：2018 年 03 月

目标化合物		测定结果 (mg/L)						平均值 \bar{x}_4 、 \bar{y}_4 (mg/L)	加标量 μ (mg/L)	标准偏差 S_4 (mg/L)	相对标准偏 差 RSD_4 (%)	加标回收 率 P_4 (%)
		1	2	3	4	5	6					
ClO ₃ ⁻	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/	/	/
	加标样品 1	0.038	0.037	0.037	0.037	0.038	0.036	0.037	0.04	0.0007	1.9	87.8
	加标样品 2	0.100	0.100	0.101	0.098	0.102	0.101	0.101	0.1	0.0013	1.3	98.6
ClO ₂ ⁻	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/	/	/
	加标样品 1	0.013	0.013	0.013	0.014	0.015	0.014	0.013	0.02	0.0008	5.7	66.8
	加标样品 2	0.035	0.036	0.038	0.036	0.039	0.041	0.037	0.05	0.0023	6.1	75.0
BrO ₃ ⁻	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/	/	/
	加标样品 1	0.019	0.018	0.017	0.018	0.018	0.018	0.018	0.02	0.0008	4.4	88.4
	加标样品 2	0.064	0.063	0.062	0.063	0.062	0.060	0.062	0.05	0.0011	1.7	124
DCAA	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/	/	/
	加标样品 1	0.085	0.085	0.085	0.085	0.086	0.086	0.085	0.08	0.0005	0.6	106
	加标样品 2	0.208	0.209	0.208	0.207	0.208	0.208	0.208	0.2	0.0007	0.3	104
TCAA	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/	/	/
	加标样品 1	0.091	0.096	0.095	0.100	0.091	0.092	0.094	0.1	0.0035	3.8	94.2
	加标样品 2	0.248	0.245	0.262	0.263	0.248	0.259	0.254	0.25	0.0080	3.2	102

目标化合物	测定结果 (mg/L)						平均值 \bar{x}_4 、 \bar{y}_4 (mg/L)	加标量 μ (mg/L)	标准偏差 S_4 (mg/L)	相对标准偏 差 RSD_4 (%)	加标回收 率 P_4 (%)
	1	2	3	4	5	6					

注：ND 表示未检出。

表 1-10-5 医疗废水加标测试数据

验证单位：湛江市环境监测中心站

测试日期：2018 年 03 月

目标化合物		测定结果 (mg/L)						平均值 \bar{x}_5 、 \bar{y}_5 (mg/L)	加标量 μ (mg/L)	标准偏差 S_5 (mg/L)	相对标准偏 差 RSD_5 (%)	加标回收 率 P_5 (%)
		1	2	3	4	5	6					
ClO ₃ ⁻	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/	/	/
	加标样品 1	0.041	0.040	0.037	0.038	0.039	0.038	0.039	0.04	0.0015	3.8	97.1
	加标样品 2	0.104	0.103	0.103	0.101	0.099	0.103	0.102	0.1	0.0018	1.8	102
ClO ₂ ⁻	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/	/	/
	加标样品 1	0.022	0.019	0.021	0.021	0.020	0.022	0.021	0.02	0.0012	5.6	104
	加标样品 2	0.047	0.046	0.049	0.046	0.048	0.047	0.047	0.05	0.0012	2.5	94.3
BrO ₃ ⁻	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/	/	/
	加标样品 1	0.019	0.021	0.020	0.019	0.019	0.021	0.020	0.02	0.0010	5.0	99.2
	加标样品 2	0.047	0.048	0.047	0.049	0.048	0.045	0.047	0.05	0.0014	2.9	94.7
DCAA	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/	/	/
	加标样品 1	0.082	0.080	0.079	0.081	0.081	0.082	0.081	0.08	0.0012	1.4	101
	加标样品 2	0.209	0.204	0.206	0.205	0.205	0.206	0.206	0.20	0.0017	0.8	103
TCAA	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/	/	/
	加标样品 1	0.092	0.091	0.089	0.092	0.090	0.093	0.091	0.1	0.0015	1.6	91.2
	加标样品 2	0.234	0.236	0.232	0.236	0.234	0.237	0.235	0.25	0.0018	0.8	93.9

注：ND 表示未检出。

表 1-10-6 医疗废水加标测试数据

验证单位：青岛市环境监测中心站

测试日期：2018 年 03 月

目标化合物		测定结果 (mg/L)						平均值 \bar{x}_6 、 \bar{y}_6 (mg/L)	加标量 μ (mg/L)	标准偏差 S_6 (mg/L)	相对标准偏 差 RSD_6 (%)	加标回收 率 P_6 (%)
		1	2	3	4	5	6					
ClO ₃ ⁻	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/	/	/
	加标样品 1	0.053	0.050	0.034	0.053	0.046	0.054	0.048	0.04	0.0076	16	120
	加标样品 2	0.110	0.111	0.110	0.112	0.113	0.114	0.112	0.10	0.0016	1.5	112
ClO ₂ ⁻	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/	/	/

目标化合物	测定结果 (mg/L)						平均值 \bar{x}_6 、 \bar{y}_6 (mg/L)	加标量 μ (mg/L)	标准偏差 S_6 (mg/L)	相对标准偏 差 RSD_6 (%)	加标回收 率 P_6 (%)	
	1	2	3	4	5	6						
	加标样品 1	0.016	0.018	0.014	0.017	0.018	0.016	0.017	0.02	0.0015	8.9	85.0
	加标样品 2	0.032	0.041	0.034	0.046	0.042	0.044	0.040	0.05	0.0056	14	80.0
BrO ₃ ⁻	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/	/	/
	加标样品 1	0.016	0.015	0.015	0.017	0.014	0.016	0.016	0.02	0.0010	6.6	80.0
	加标样品 2	0.045	0.038	0.042	0.032	0.039	0.042	0.040	0.05	0.0045	11	80.0
DCAA	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/	/	/
	加标样品 1	0.065	0.068	0.070	0.060	0.058	0.060	0.064	0.08	0.0049	7.6	80.0
	加标样品 2	0.186	0.192	0.182	0.186	0.201	0.206	0.192	0.20	0.0095	4.9	96.0
TCAA	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/	/	/
	加标样品 1	0.112	0.113	0.111	0.121	0.107	0.111	0.113	0.1	0.0047	4.1	113
	加标样品 2	0.252	0.252	0.247	0.248	0.236	0.258	0.249	0.25	0.0074	3.0	99.6

注：ND 表示未检出。

表 1-10-7 医疗废水加标测试数据

验证单位：邯郸市环境监测中心站

测试日期：2018 年 03 月

目标化合物	测定结果 (mg/L)						平均值 \bar{x}_7 、 \bar{y}_7 (mg/L)	加标量 μ (mg/L)	标准偏差 S_7 (mg/L)	相对标准偏 差 RSD_7 (%)	加标回收 率 P_7 (%)	
	1	2	3	4	5	6						
ClO ₃ ⁻	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/	/	/
	加标样品 1	0.033	0.037	0.041	0.039	0.038	0.039	0.038	0.04	0.0027	7.2	94.6
	加标样品 2	0.092	0.094	0.090	0.092	0.088	0.092	0.091	0.1	0.0021	2.3	91.3
ClO ₂ ⁻	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/	/	/
	加标样品 1	0.018	0.017	0.018	0.021	0.019	0.020	0.019	0.02	0.0015	7.8	94.2
	加标样品 2	0.050	0.050	0.048	0.050	0.047	0.048	0.049	0.05	0.0013	2.7	97.7
BrO ₃ ⁻	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/	/	/
	加标样品 1	0.025	0.018	0.021	0.025	0.021	0.019	0.022	0.02	0.0029	14	108
	加标样品 2	0.057	0.055	0.059	0.057	0.061	0.058	0.058	0.05	0.0020	3.5	116
DCAA	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/	/	/
	加标样品 1	0.070	0.085	0.080	0.070	0.068	0.080	0.076	0.08	0.0070	9.3	94.4
	加标样品 2	0.181	0.189	0.180	0.187	0.180	0.188	0.184	0.2	0.0043	2.3	92.1
TCAA	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/	/	/
	加标样品 1	0.078	0.096	0.085	0.077	0.104	0.100	0.090	0.1	0.0116	12.9	90.0
	加标样品 2	0.224	0.221	0.226	0.238	0.221	0.225	0.226	0.25	0.0063	2.8	90.3

注：ND 表示未检出。

1.5 其它需要说明的问题

本次参与方法验证的 7 家单位，其中 2 家提出了需要说明的问题，具体如下：

辽宁省环境监测实验中心提出测试中的异常或意外情况。采用 Ba/Ag/H 柱过滤除去高浓度氯离子和硫酸根的干扰时样品易成酸性，导致亚氯酸盐加标回收率低。建议采用 Ba 柱、Ag 柱、Na 柱进行高浓度氯离子和硫酸根干扰的前处理。

内蒙古自治区环境监测中心站提出亚氯酸盐不稳定，受水体干扰较大，加入硫脲可以改善。硝酸盐浓度较高时会干扰 DCAA 的测定。适当调低乙腈的浓度，各被测离子分离效果会有所改善，但 TCAA 的峰形会变差。

2 方法验证数据汇总

2.1 方法检出限、测定下限数据汇总

对 7 家实验室方法验证结果中检出限的统计，其结果如下表 1-11：

表 1-11 方法检出限、测定下限汇总表

目标化合物	7 家验证实验室检出限 (mg/L)							编制单位检出限 (mg/L)	方法检出限 (mg/L)	测定下限 (mg/L)
	1	2	3	4	5	6	7			
氯酸盐 (以 ClO ₃ ⁻ 计)	0.002	0.002	0.002	0.001	0.002	0.005	0.002	0.005	0.005	0.020
亚氯酸盐 (以 ClO ₂ ⁻ 计)	0.001	0.002	0.002	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.002	0.008
溴酸盐 (以 BrO ₃ ⁻ 计)	0.001	0.002	0.002	0.002	0.002	0.002	0.001	0.002	0.002	0.008
二氯乙酸	0.002	0.002	0.005	0.001	0.003	0.004	0.002	0.002	0.005	0.020
三氯乙酸	0.006	0.004	0.003	0.005	0.005	0.010	0.010	0.008	0.01	0.04

结论：通过对 7 家实验室对《水质 氯酸盐、亚氯酸盐、溴酸盐、二氯乙酸和三氯乙酸的测定 离子色谱法》中目标化合物检出限数据进行汇总，该方法氯酸盐检出限为 0.001 mg/L~0.005 mg/L；亚氯酸盐检出限为 0.001 mg/L~0.002 mg/L；溴酸盐检出限为 0.001 mg/L~0.002 mg/L；二氯乙酸检出限为 0.001 mg/L~0.005 mg/L；三氯乙酸检出限为 0.003 mg/L~0.010 mg/L。

方法检出限选用 7 家实验室中测定的最大值，测定下限为 4 倍方法检出限，即当进样量为 200 μl 时，氯酸盐（以 ClO₃⁻ 计）、亚氯酸盐（以 ClO₂⁻ 计）、溴酸盐（以 BrO₃⁻ 计）、二氯乙酸（DCAA）和三氯乙酸（TCAA）的方法检出限分别为 0.005 mg/L、0.002 mg/L、0.002 mg/L、0.005 mg/L 和 0.01 mg/L，测定下限分别为 0.020 mg/L、0.008 mg/L、0.008 mg/L、0.020 mg/L 和 0.04 mg/L。

2.2 方法精密度数据汇总

对7家实验室方法验证结果中精密度的统计，空白加标数据见表2-1，实际样品数据见表2-2~表2-5：

表 2-1-1 实验室间方法精密度验证数据汇总表（氯酸盐空白加标）

实验室号	低浓度（0.025 mg/L）			中浓度（0.100 mg/L）			高浓度（1.00 mg/L）		
	\bar{x}_i (mg/L)	S_i (mg/L)	RSD_i (%)	\bar{x}_i (mg/L)	S_i (mg/L)	RSD_i (%)	\bar{x}_i (mg/L)	S_i (mg/L)	RSD_i (%)
1 辽宁	0.027	0.0004	1.5	0.100	0.0006	0.6	1.04	0.0028	0.3
2 内蒙	0.025	0.0005	2.1	0.103	0.0091	8.8	1.04	0.0064	0.6
3 太原	0.027	0.0004	1.5	0.104	0.0016	1.5	1.02	0.0024	0.2
4 扬州	0.025	0.0006	2.2	0.106	0.0005	0.5	1.01	0.0020	0.2
5 湛江	0.027	0.0013	4.6	0.092	0.0029	3.2	1.00	0.0050	0.5
6 青岛	0.025	0.0005	2.0	0.103	0.0011	1.1	1.02	0.0119	1.2
7 邯郸	0.026	0.0023	9.0	0.095	0.0015	1.5	1.00	0.0121	1.2
\bar{x} (mg/L)	0.026			0.100			1.02		
S' (mg/L)	0.0010			0.0051			0.0168		
RSD' (mg/L)	3.8			5.1			1.6		
重复性限 r (mg/L)	0.003			0.010			0.020		
再现性限 R (mg/L)	0.004			0.017			0.050		

表 2-1-2 实验室间方法精密度验证数据汇总表（亚氯酸盐空白加标）

实验室号	低浓度（0.010 mg/L）			中浓度（0.040 mg/L）			高浓度（0.400 mg/L）		
	\bar{x}_i (mg/L)	S_i (mg/L)	RSD_i (%)	\bar{x}_i (mg/L)	S_i (mg/L)	RSD_i (%)	\bar{x}_i (mg/L)	S_i (mg/L)	RSD_i (%)
1 辽宁	0.010	0.0002	2.0	0.039	0.0008	2.0	0.424	0.0017	0.4
2 内蒙	0.010	0.0015	16	0.039	0.0019	4.9	0.399	0.0069	1.7
3 太原	0.011	0.0002	1.9	0.042	0.0007	1.7	0.414	0.0013	0.3
4 扬州	0.009	0.0003	3.2	0.040	0.0004	1.0	0.404	0.0014	0.4
5 湛江	0.009	0.0004	4.7	0.038	0.0002	0.6	0.401	0.0015	0.4

实验室号	低浓度 (0.010 mg/L)			中浓度 (0.040 mg/L)			高浓度 (0.400 mg/L)		
	\bar{x}_i (mg/L)	S_i (mg/L)	RSD_i (%)	\bar{x}_i (mg/L)	S_i (mg/L)	RSD_i (%)	\bar{x}_i (mg/L)	S_i (mg/L)	RSD_i (%)
6 青岛	0.009	0.0009	9.4	0.038	0.0012	3.2	0.401	0.0032	0.8
7 邯郸	0.009	0.0007	7.4	0.037	0.0010	2.8	0.402	0.0010	0.2
\bar{x} (mg/L)	0.010			0.039			0.406		
S' (mg/L)	0.0008			0.0016			0.0092		
RSD' (mg/L)	8.2			4.2			2.3		
重复性限 r (mg/L)	0.002			0.003			0.009		
再现性限 R (mg/L)	0.003			0.005			0.027		

表 2-1-3 实验室间方法精密度验证数据汇总表 (溴酸盐空白加标)

实验室号	低浓度 (0.010 mg/L)			中浓度 (0.040 mg/L)			高浓度 (0.400 mg/L)		
	\bar{x}_i (mg/L)	S_i (mg/L)	RSD_i (%)	\bar{x}_i (mg/L)	S_i (mg/L)	RSD_i (%)	\bar{x}_i (mg/L)	S_i (mg/L)	RSD_i (%)
1 辽宁	0.010	0.0004	4.0	0.037	0.0004	1.2	0.430	0.0020	0.5
2 内蒙	0.009	0.0009	9.9	0.042	0.0008	2.0	0.413	0.0031	0.7
3 太原	0.011	0.0002	1.9	0.042	0.0007	1.7	0.414	0.0013	0.3
4 扬州	0.009	0.0006	6.8	0.042	0.0011	2.5	0.404	0.0040	1.0
5 湛江	0.010	0.0007	6.4	0.039	0.0003	0.7	0.401	0.0026	0.6
6 青岛	0.010	0.0016	16	0.040	0.0020	4.9	0.400	0.0026	0.6
7 邯郸	0.009	0.0007	7.8	0.041	0.0021	5.1	0.402	0.0012	0.3
\bar{x} (mg/L)	0.010			0.040			0.409		
S' (mg/L)	0.0008			0.0019			0.0108		
RSD' (mg/L)	7.8			4.7			2.6		
重复性限 r (mg/L)	0.002			0.004			0.007		
再现性限 R (mg/L)	0.003			0.006			0.031		

表 2-1-4 实验室间方法精密度验证数据汇总表（二氯乙酸空白加标）

实验室号	低浓度 (0.025 mg/L)			中浓度 (0.100 mg/L)			高浓度 (1.00 mg/L)		
	\bar{x}_i (mg/L)	S_i (mg/L)	RSD_i (%)	\bar{x}_i (mg/L)	S_i (mg/L)	RSD_i (%)	\bar{x}_i (mg/L)	S_i (mg/L)	RSD_i (%)
1 辽宁	0.026	0.0017	6.7	0.110	0.0037	3.3	1.06	0.0038	0.4
2 内蒙	0.023	0.0009	3.8	0.099	0.0078	7.9	1.05	0.0069	0.7
3 太原	0.027	0.0004	1.5	0.103	0.0008	0.8	1.00	0.0018	1.7
4 扬州	0.025	0.0006	2.5	0.101	0.0011	1.1	1.01	0.0000	0.0
5 湛江	0.023	0.0019	8.1	0.101	0.0032	3.2	0.964	0.0046	0.5
6 青岛	0.025	0.0006	2.2	0.099	0.0037	3.7	1.02	0.0115	1.1
7 邯郸	0.027	0.0030	11	0.105	0.0066	6.3	1.01	0.0262	2.6
\bar{x} (mg/L)	0.025			0.103			1.016		
S' (mg/L)	0.0017			0.0039			0.0320		
RSD' (mg/L)	6.7			3.8			3.1		
重复性限 r (mg/L)	0.004			0.013			0.032		
再现性限 R (mg/L)	0.006			0.016			0.094		

表 2-1-5 实验室间方法精密度验证数据汇总表（三氯乙酸空白加标）

实验室号	低浓度 (0.050 mg/L)			中浓度 (0.200 mg/L)			高浓度 (2.00 mg/L)		
	\bar{x}_i (mg/L)	S_i (mg/L)	RSD_i (%)	\bar{x}_i (mg/L)	S_i (mg/L)	RSD_i (%)	\bar{x}_i (mg/L)	S_i (mg/L)	RSD_i (%)
1 辽宁	0.05	0.0005	1.1	0.19	0.0009	0.5	2.02	0.0084	0.4
2 内蒙	0.05	0.0004	0.7	0.21	0.0015	0.7	2.13	0.0103	0.5
3 太原	0.05	0.0007	1.3	0.21	0.0016	0.8	2.04	0.0023	0.1
4 扬州	0.05	0.0017	3.3	0.21	0.0006	0.3	2.04	0.0059	0.3
5 湛江	0.05	0.0013	2.7	0.18	0.0019	1.1	2.02	0.0117	0.6
6 青岛	0.05	0.0007	1.4	0.20	0.0022	1.1	2.01	0.0163	0.8
7 邯郸	0.05	0.0009	1.9	0.20	0.0022	1.1	2.01	0.0069	0.3
\bar{x} (mg/L)	0.05			0.20			2.04		

实验室号	低浓度 (0.050 mg/L)			中浓度 (0.200 mg/L)			高浓度 (2.00 mg/L)		
	\bar{x}_i (mg/L)	S_i (mg/L)	RSD_i (%)	\bar{x}_i (mg/L)	S_i (mg/L)	RSD_i (%)	\bar{x}_i (mg/L)	S_i (mg/L)	RSD_i (%)
S' (mg/L)	0.0000			0.0115			0.0422		
RSD' (mg/L)	0.0			5.8			2.1		
重复性限 r (mg/L)	0.003			0.005			0.027		
再现性限 R (mg/L)	0.007			0.033			0.12		

结论：通过 7 家实验室对《水质 氯酸盐、亚氯酸盐、溴酸盐、二氯乙酸和三氯乙酸的测定 离子色谱法》中氯酸盐、二氯乙酸的 0.025 mg/L、0.100mg/L、1.00 mg/L 三个浓度空白加标样品，亚氯酸盐、溴酸盐的 0.010 mg/L、0.040 mg/L、0.40 mg/L 三个浓度空白加标样品，三氯乙酸 0.05 mg/L、0.20 mg/L、5.00 mg/L 三个浓度空白加标样品的精密度进行测定，其中氯酸盐实验室内相对标准偏差分别为：1.5%~9.0%、0.5%~8.8%、0.2%~1.2%；氯酸盐实验室间相对标准偏差分别为 3.8%、5.1%、1.6%；重复性限分别为 0.003 mg/L、0.010 mg/L、0.020 mg/L；再现性限分别为 0.004 mg/L、0.017 mg/L、0.050 mg/L；亚氯酸盐实验室内相对标准偏差分别为：2.0%~16%、0.6%~4.9%、0.2%~1.7%。实验室间相对标准偏差分别为 8.2%、4.2%、2.3%；重复性限分别为 0.002 mg/L、0.003 mg/L、0.009 mg/L；再现性限分别为 0.003 mg/L、0.005 mg/L、0.027 mg/L；溴酸盐实验室内相对标准偏差分别为：1.9%~16%、0.7%~5.1%、0.3%~1.0%，实验室间相对标准偏差分别为 7.8%、4.7%、2.6%；重复性限分别为 0.002 mg/L、0.004 mg/L、0.007 mg/L；再现性限分别为 0.003 mg/L、0.006 mg/L、0.031 mg/L。二氯乙酸实验室内相对标准偏差分别为：1.5%~11%、0.8%~7.9%、0.0%~2.6%，实验室间相对标准偏差分别为 6.7%、3.8%、3.1%；重复性限分别为 0.004 mg/L、0.013 mg/L、0.032 mg/L；再现性限分别为 0.006 mg/L、0.016 mg/L、0.094 mg/L。三氯乙酸实验室内相对标准偏差分别为：0.7%~3.3%、0.3%~1.1%、0.1%~0.8%，实验室间相对标准偏差分别为 0.0%、5.8%、2.1%；重复性限分别为 0.003 mg/L、0.005 mg/L、0.027 mg/L；再现性限分别为 0.007 mg/L、0.033mg/L、0.12 mg/L。

表 2-2-1 实验室间地表水样品精密度验证数据汇总表（氯酸盐、亚氯酸盐和溴酸盐）

实验室号	加标量为 0.080 mg/L 的氯酸盐			加标量为 0.020 mg/L 的亚氯酸盐			加标量为 0.020 mg/L 的溴酸盐		
	\bar{x}_i (mg/L)	S_i (mg/L)	RSD_i (%)	\bar{x}_i (mg/L)	S_i (mg/L)	RSD_i (%)	\bar{x}_i (mg/L)	S_i (mg/L)	RSD_i (%)
1 辽宁	0.085	0.0008	1.0	0.019	0.0012	6.4	0.020	0.0008	3.8
2 内蒙	0.076	0.0043	5.6	0.020	0.0008	4.1	0.021	0.0005	2.5
3 太原	0.091	0.0016	1.8	0.021	0.0005	2.5	0.022	0.0004	1.9
4 扬州	0.079	0.0017	2.2	0.018	0.0002	0.9	0.015	0.0003	1.8

实验室号	加标量为 0.080 mg/L 的氯酸盐			加标量为 0.020 mg/L 的亚氯酸盐			加标量为 0.020 mg/L 的溴酸盐		
	\bar{x}_i (mg/L)	S_i (mg/L)	RSD_i (%)	\bar{x}_i (mg/L)	S_i (mg/L)	RSD_i (%)	\bar{x}_i (mg/L)	S_i (mg/L)	RSD_i (%)
5 湛江	0.074	0.0000	0.0	0.018	0.0004	2.3	0.020	0.0005	2.7
6 青岛	0.087	0.0020	2.3	0.017	0.0019	11	0.018	0.0023	13
7 邯郸	0.084	0.0039	4.6	0.018	0.0008	4.2	0.018	0.0008	4.2
\bar{x} (mg/L)	0.082			0.019			0.019		
S' (mg/L)	0.0062			0.0014			0.0023		
RSD' (mg/L)	7.5			7.4			12		
重复性限 r (mg/L)	0.007			0.005			0.003		
再现性限 R (mg/L)	0.018			0.005			0.007		

表 2-2-2 实验室间地表水样品精密度验证数据汇总表（二氯乙酸和三氯乙酸）

实验室号	加标量为 0.040 mg/L 的二氯乙酸			加标量为 0.200 mg/L 的三氯乙酸		
	\bar{x}_i (mg/L)	S_i (mg/L)	RSD_i (%)	\bar{x}_i (mg/L)	S_i (mg/L)	RSD_i (%)
1 辽宁	0.039	0.0025	6.4	0.203	0.0053	2.6
2 内蒙	0.043	0.0036	8.3	0.186	0.0150	8.1
3 太原	0.044	0.0019	4.4	0.232	0.0020	0.9
4 扬州	0.039	0.0087	23	0.190	0.0014	0.7
5 湛江	0.043	0.0013	3.0	0.182	0.0018	1.0
6 青岛	0.037	0.0008	2.2	0.197	0.0052	2.7
7 邯郸	0.043	0.0036	8.3	0.201	0.0048	2.4
\bar{x} (mg/L)	0.042			0.199		
S' (mg/L)	0.0028			0.0166		
RSD' (mg/L)	6.8			8.3		
重复性限 r (mg/L)	0.011			0.019		
再现性限 R (mg/L)	0.013			0.049		

结论：通过 7 家实验室对《水质 氯酸盐、亚氯酸盐、溴酸盐、二氯乙酸和三氯乙酸的测定 离子色谱法》中氯酸盐、亚氯酸盐、溴酸盐、二氯乙酸和三氯乙酸浓度分别为 0.080 mg/L、0.020 mg/L、0.020 mg/L、0.040 mg/L、0.200 mg/L 的加标水样加标地表水样进行方法精密度的测试，实验室内相对偏差分别为 0.0%~5.6%、0.9%~11%、1.8%~13%、0.5%~23%、0.7%~8.1%，实验室间相对标准偏差为 7.5%、7.4%、12%、6.8%、8.3%；重复性限分别为 0.007 mg/L、0.005 mg/L、0.003 mg/L、0.011 mg/L、0.019 mg/L；再现性限为 0.018 mg/L、0.005 mg/L、0.007 mg/L、0.007 mg/L、0.049 mg/L。

表 2-3-1 实验室间地下水样品精密度验证数据汇总表（氯酸盐、亚氯酸盐、溴酸盐）

实验室号	加标量为 0.080 mg/L 的氯酸盐			加标量为 0.020 mg/L 的亚氯酸盐			加标量为 0.020 mg/L 的溴酸盐		
	\bar{x}_i (mg/L)	S_i (mg/L)	RSD_i (%)	\bar{x}_i (mg/L)	S_i (mg/L)	RSD_i (%)	\bar{x}_i (mg/L)	S_i (mg/L)	RSD_i (%)
1 辽宁	0.080	0.0005	0.6	0.018	0.0012	6.5	0.020	0.0005	2.5
2 内蒙	0.096	0.0005	0.5	0.024	0.0008	3.5	0.017	0.0009	5.3
3 太原	0.084	0.0017	2.1	0.021	0.0008	3.6	0.021	0.0005	2.5
4 扬州	0.085	0.0023	2.7	0.021	0.0003	1.3	0.019	0.0004	2.1
5 湛江	0.076	0.0004	0.5	0.020	0.0004	2.0	0.019	0.0005	2.7
6 青岛	0.086	0.0015	1.8	0.017	0.0023	14	0.016	0.0023	15
7 邯郸	0.076	0.0012	1.6	0.020	0.0010	4.9	0.021	0.0012	5.8
\bar{x} (mg/L)	0.083			0.020			0.019		
S' (mg/L)	0.0069			0.0023			0.0019		
RSD' (mg/L)	8.3			11			10		
重复性限 r (mg/L)	0.004			0.003			0.003		
再现性限 R (mg/L)	0.020			0.007			0.006		

表 2-3-2 实验室间地下水样品精密度验证数据汇总表（二氯乙酸和三氯乙酸）

实验室号	加标量为 0.040 mg/L 的二氯乙酸			加标量为 0.200 mg/L 的三氯乙酸		
	\bar{x}_i (mg/L)	S_i (mg/L)	RSD_i (%)	\bar{x}_i (mg/L)	S_i (mg/L)	RSD_i (%)
1 辽宁	0.041	0.0015	3.6	0.212	0.0057	2.7

实验室号	加标量为 0.040 mg/L 的二氯乙酸			加标量为 0.200 mg/L 的三氯乙酸		
	\bar{x}_i (mg/L)	S_i (mg/L)	RSD_i (%)	\bar{x}_i (mg/L)	S_i (mg/L)	RSD_i (%)
2 内蒙	0.036	0.0017	4.6	0.194	0.0065	3.3
3 太原	0.042	0.0014	3.3	0.207	0.0040	1.9
4 扬州	0.040	0.0047	12	0.207	0.0040	1.9
5 湛江	0.042	0.0004	1.0	0.187	0.0016	0.9
6 青岛	0.038	0.0016	4.3	0.201	0.0042	2.1
7 邯郸	0.040	0.0008	2.0	0.195	0.0056	2.9
\bar{x} (mg/L)	0.040			0.200		
S' (mg/L)	0.0022			0.0089		
RSD' (mg/L)	5.5			4.4		
重复性限 r (mg/L)	0.006			0.013		
再现性限 R (mg/L)	0.008			0.028		

结论：通过 7 家实验室对《水质 氯酸盐、亚氯酸盐、溴酸盐、二氯乙酸和三氯乙酸的测定 离子色谱法》中氯酸盐、亚氯酸盐、溴酸盐、二氯乙酸和三氯乙酸浓度分别为 0.080 mg/L、0.020 mg/L、0.020 mg/L、0.040 mg/L、0.200 mg/L 的加标水样加标地下水样进行方法精密度的测试，实验室内相对偏差分别为 0.5%~2.7%、1.3%~14%、2.1%~15%、1.0%~12%、0.9%~3.3%，实验室间相对标准偏差为 8.3%、11%、10%、5.5%、4.4%；重复性限分别为 0.004 mg/L、0.003 mg/L、0.003 mg/L、0.006 mg/L、0.013 mg/L；再现性限为 0.020 mg/L、0.007 mg/L、0.006 mg/L、0.008 mg/L、0.028 mg/L。

表 2-4-1 实验室间污水厂出口水样精密度验证数据汇总表（氯酸盐、亚氯酸盐、溴酸盐）

实验室号	加标量为 0.080 mg/L 的氯酸盐			加标量为 0.020 mg/L 的亚氯酸盐			加标量为 0.020 mg/L 的溴酸盐		
	\bar{x}_i (mg/L)	S_i (mg/L)	RSD_i (%)	\bar{x}_i (mg/L)	S_i (mg/L)	RSD_i (%)	\bar{x}_i (mg/L)	S_i (mg/L)	RSD_i (%)
1 辽宁	0.086	0.0010	1.2	0.019	0.0024	13	0.021	0.0010	4.9
2 内蒙	0.087	0.0027	3.1	0.018	0.0043	24	0.021	0.0000	0.0
3 太原	0.077	0.0056	7.3	0.022	0.0005	2.5	0.020	0.0005	2.7
4 扬州	0.078	0.0054	6.9	0.018	0.0005	2.9	0.018	0.0002	0.9
5 湛江	0.074	0.0008	1.1	0.018	0.0005	2.9	0.019	0.0004	2.1

实验室号	加标量为 0.080 mg/L 的氯酸盐			加标量为 0.020 mg/L 的亚氯酸盐			加标量为 0.020 mg/L 的溴酸盐		
	\bar{x}_i (mg/L)	S_i (mg/L)	RSD_i (%)	\bar{x}_i (mg/L)	S_i (mg/L)	RSD_i (%)	\bar{x}_i (mg/L)	S_i (mg/L)	RSD_i (%)
6 青岛	0.087	0.0028	3.2	0.017	0.0028	17	0.016	0.0033	20
7 邯郸	0.074	0.0012	1.6	0.017	0.0014	8.0	0.021	0.0010	4.7
\bar{x} (mg/L)	0.081			0.018			0.019		
S' (mg/L)	0.0064			0.0017			0.0019		
RSD' (mg/L)	7.9			9.3			9.8		
重复性限 r (mg/L)	0.009			0.006			0.004		
再现性限 R (mg/L)	0.019			0.007			0.006		

表 2-4-2 实验室间污水厂出口水样精密度验证数据汇总表（二氯乙酸和三氯乙酸）

实验室号	加标量为 0.040 mg/L 的二氯乙酸			加标量为 0.200 mg/L 的三氯乙酸		
	\bar{x}_i (mg/L)	S_i (mg/L)	RSD_i (%)	\bar{x}_i (mg/L)	S_i (mg/L)	RSD_i (%)
1 辽宁	0.046	0.0015	3.3	0.213	0.0107	5.0
2 内蒙	0.051	0.0008	1.6	0.226	0.0020	0.9
3 太原	0.041	0.0008	2.0	0.204	0.0050	2.5
4 扬州	0.035	0.0050	15	0.200	0.0024	1.2
5 湛江	0.043	0.0005	1.2	0.184	0.0019	1.1
6 青岛	0.040	0.0017	4.3	0.193	0.0042	2.2
7 邯郸	0.041	0.0009	2.2	0.214	0.0033	1.5
\bar{x} (mg/L)	0.042			0.205		
S' (mg/L)	0.0050			0.0141		
RSD' (mg/L)	12			6.9		
重复性限 r (mg/L)	0.006			0.014		
再现性限 R (mg/L)	0.015			0.042		

结论：通过 7 家实验室对《水质 氯酸盐、亚氯酸盐、溴酸盐、二氯乙酸和三氯乙酸的

测定《离子色谱法》中氯酸盐、亚氯酸盐、溴酸盐、二氯乙酸和三氯乙酸浓度分别为 0.080 mg/L、0.020 mg/L、0.020 mg/L、0.040 mg/L、0.200 mg/L 的加标水样加标污水处理厂出口水样进行方法精密度的测试,实验室内相对偏差分别为 0.9%~5.8%、2.5%~24%、0.0%~20%、1.2%~15%、1.1%~5.0%,实验室间相对标准偏差为 7.9%、9.3%、9.8%、12%、6.9%;重复性限分别为 0.009 mg/L、0.006 mg/L、0.004 mg/L、0.006 mg/L、0.014 mg/L;再现性限为 0.019 mg/L、0.007 mg/L、0.006 mg/L、0.015 mg/L、0.042 mg/L。

表 2-5-1 实验室间医院废水样品精密度验证数据汇总表 (氯酸盐)

实验室号	浓度 1 (0.040 mg/L)			浓度 2 (0.100 mg/L)		
	\bar{x}_i (mg/L)	S_i (mg/L)	RSD_i (%)	\bar{x}_i (mg/L)	S_i (mg/L)	RSD_i (%)
1 辽宁	0.038	0.0023	6.2	0.086	0.0029	3.4
2 内蒙	0.042	0.0011	2.6	0.104	0.0008	7.7
3 太原	0.048	0.0014	2.9	0.116	0.0028	2.4
4 扬州	0.037	0.0007	1.9	0.101	0.0013	1.3
5 湛江	0.039	0.0015	3.8	0.102	0.0018	1.8
6 青岛	0.048	0.0076	16	0.112	0.0016	1.5
7 邯郸	0.038	0.0027	7.2	0.091	0.0021	2.3
\bar{x} (mg/L)	0.041			0.102		
S' (mg/L)	0.0048			0.0106		
RSD' (mg/L)	11			10		
重复性限 r (mg/L)	0.009			0.006		
再现性限 R (mg/L)	0.016			0.03		

表 2-5-2 实验室间医院废水样品精密度验证数据汇总表 (亚氯酸盐)

实验室号	浓度 1 (0.020 mg/L)			浓度 2 (0.050 mg/L)		
	\bar{x}_i (mg/L)	S_i (mg/L)	RSD_i (%)	\bar{x}_i (mg/L)	S_i (mg/L)	RSD_i (%)
1 辽宁	0.017	0.0005	3.3	0.042	0.0025	5.9
2 内蒙	0.018	0.0008	4.4	0.046	0.0015	3.3
3 太原	0.021	0.0005	2.5	0.052	0.0012	2.2

实验室号	浓度 1 (0.020 mg/L)			浓度 2 (0.050 mg/L)		
	\bar{x}_i (mg/L)	S_i (mg/L)	RSD_i (%)	\bar{x}_i (mg/L)	S_i (mg/L)	RSD_i (%)
4 扬州	0.013	0.0008	5.7	0.037	0.0023	6.1
5 湛江	0.021	0.0012	5.6	0.047	0.0012	2.5
6 青岛	0.017	0.0015	8.9	0.040	0.0056	14
7 邯郸	0.019	0.0015	7.8	0.049	0.0013	2.7
\bar{x} (mg/L)	0.018			0.045		
S' (mg/L)	0.0028			0.0053		
RSD' (mg/L)	15			12		
重复性限 r (mg/L)	0.003			0.007		
再现性限 R (mg/L)	0.008			0.016		

表 2-5-3 实验室间医院废水样品精密度验证数据汇总表 (溴酸盐)

实验室号	浓度 1 (0.020 mg/L)			浓度 2 (0.05 mg/L)		
	\bar{x}_i (mg/L)	S_i (mg/L)	RSD_i (%)	\bar{x}_i (mg/L)	S_i (mg/L)	RSD_i (%)
1 辽宁	0.019	0.0016	8.4	0.044	0.0038	8.7
2 内蒙	0.020	0.0008	4.0	0.046	0.0008	1.7
3 太原	0.021	0.0008	3.9	0.051	0.0009	1.8
4 扬州	0.018	0.0008	4.4	0.062	0.0011	1.7
5 湛江	0.020	0.0010	5.0	0.047	0.0014	2.9
6 青岛	0.016	0.0010	6.6	0.040	0.0045	11
7 邯郸	0.022	0.0029	14	0.058	0.0020	3.5
\bar{x} (mg/L)	0.019			0.050		
S' (mg/L)	0.0020			0.0078		
RSD' (mg/L)	10			16		
重复性限 r (mg/L)	0.004			0.007		

实验室号	浓度 1 (0.020 mg/L)			浓度 2 (0.05 mg/L)		
	\bar{x}_i (mg/L)	S_i (mg/L)	RSD_i (%)	\bar{x}_i (mg/L)	S_i (mg/L)	RSD_i (%)
再现性限 R (mg/L)	0.007			0.023		

表 2-5-4 实验室间医院废水样品精密度验证数据汇总表 (二氯乙酸)

实验室号	浓度 1 (0.080 mg/L)			浓度 2 (0.20 mg/L)		
	\bar{x}_i (mg/L)	S_i (mg/L)	RSD_i (%)	\bar{x}_i (mg/L)	S_i (mg/L)	RSD_i (%)
1 辽宁	0.098	0.0142	15	0.183	0.0085	4.6
2 内蒙	0.070	0.0028	3.9	0.179	0.0060	3.4
3 太原	0.092	0.0022	2.3	0.206	0.0031	1.5
4 扬州	0.085	0.0005	0.6	0.208	0.0007	0.3
5 湛江	0.081	0.0012	1.4	0.206	0.0017	0.8
6 青岛	0.064	0.0049	7.6	0.192	0.0095	4.9
7 邯郸	0.076	0.0070	9.3	0.184	0.0043	2.3
\bar{x} (mg/L)	0.081			0.194		
S' (mg/L)	0.0120			0.0125		
RSD' (mg/L)	15			6.4		
重复性限 r (mg/L)	0.018			0.016		
再现性限 R (mg/L)	0.037			0.038		

表 2-5-5 实验室间医院废水样品精密度验证数据汇总表 (三氯乙酸)

实验室号	浓度低 (0.10 mg/L)			浓度中 (0.25 mg/L)		
	\bar{x}_i (mg/L)	S_i (mg/L)	RSD_i (%)	\bar{x}_i (mg/L)	S_i (mg/L)	RSD_i (%)
1 辽宁	0.087	0.0029	3.4	0.204	0.0032	1.6
2 内蒙	0.102	0.0000	0.0	0.250	0.0016	0.6
3 太原	0.115	0.0025	2.2	0.273	0.0029	1.1

实验室号	浓度低 (0.10 mg/L)			浓度中 (0.25 mg/L)		
	\bar{x}_i (mg/L)	S_i (mg/L)	RSD_i (%)	\bar{x}_i (mg/L)	S_i (mg/L)	RSD_i (%)
4 扬州	0.094	0.0035	3.8	0.254	0.0080	3.2
5 湛江	0.091	0.0015	1.6	0.235	0.0018	0.8
6 青岛	0.113	0.0047	4.1	0.249	0.0074	3.0
7 邯郸	0.090	0.0116	13	0.226	0.0063	2.8
\bar{x} (mg/L)	0.099			0.242		
S' (mg/L)	0.0114			0.0222		
RSD' (mg/L)	11			9.2		
重复性限 r (mg/L)	0.014			0.014		
再现性限 R (mg/L)	0.034			0.064		

结论：通过 7 家实验室对《水质 氯酸盐、亚氯酸盐、溴酸盐、二氯乙酸和三氯乙酸的测定 离子色谱法》中两个加标浓度的医院废水样品的精密度进行测定。医院废水中氯酸盐浓度为 0.040 mg/L 和 0.10 mg/L 的加标水样，实验室内相对偏差分别为 1.9%~16%、1.3%~7.7%，实验室间相对标准偏差为 11%、10%；重复性限分别为 0.009 mg/L、0.006 mg/L；再现性限为 0.016 mg/L、0.030 mg/L。医院废水中亚氯酸盐浓度为 0.020 mg/L 和 0.050 mg/L 的加标水样，实验室内相对偏差分别为 2.5%~8.9%、2.2%~14%，实验室间相对标准偏差为 15%、12%；重复性限分别为 0.003 mg/L、0.007 mg/L；再现性限为 0.008 mg/L、0.016 mg/L。医院废水中溴酸盐浓度为 0.020 mg/L 和 0.050 mg/L 的加标水样，实验室内相对偏差分别为 3.9%~14%、1.7%~11%，实验室间相对标准偏差为 10%、16%；重复性限分别为 0.004 mg/L、0.007 mg/L；再现性限为 0.007 mg/L、0.023 mg/L。医院废水中二氯乙酸浓度为 0.080 mg/L 和 0.20 mg/L 的加标水样，实验室内相对偏差分别为 0.6%~15%、0.3%~4.9%，实验室间相对标准偏差为 15%、6.4%；重复性限分别为 0.018 mg/L、0.016 mg/L；再现性限为 0.037 mg/L、0.038 mg/L。医院废水中三氯乙酸浓度为 0.10 mg/L 和 0.25 mg/L 的加标水样，实验室内相对偏差分别为 0.0%~13%、0.6%~3.2%，实验室间相对标准偏差为 11%、9.2%；重复性限分别为 0.014 mg/L、0.034 mg/L；再现性限为 0.014 mg/L、0.064 mg/L。

2.3 方法准确度数据汇总

对 7 家实验室方法验证结果中准确度的统计，其结果如下表 2-6：

表 2-6-1 实验室间加标实际样品测定准确度验证数据汇总表（氯酸盐）

实验室号	地表水	地下水	污水厂 出口水	医院废水	
				低浓度	高浓度
	P_i (%)	P_i (%)	P_i (%)	P_i (%)	P_i (%)
1 辽宁	106	99.6	107	94.2	86.2
2 内蒙	95.0	120	109	105	104
3 太原	114	105	96.3	120	116
4 扬州	98.8	107	97.2	92.5	101
5 湛江	92.5	95.0	92.9	101	103
6 青岛	109	108	109	80.0	96.0
7 邯郸	105	95.0	92.5	94.6	91.3
\bar{P} (%)	103	104	101	98.2	99.6
$S_{\bar{P}}$ (%)	7.5	8.4	7.5	12.4	9.7
$\bar{P} \pm 2S_{\bar{P}}$ (%)	103 \pm 15.0	104 \pm 16.8	101 \pm 15.0	98.2 \pm 24.8	99.6 \pm 19.4

表 2-6-2 实验室间加标实际样品测定准确度验证数据汇总表（亚氯酸盐）

实验室号	地表水	地下水	污水厂 出口水	医院废水	
				低浓度	高浓度
	P_i (%)	P_i (%)	P_i (%)	P_i (%)	P_i (%)
1 辽宁	95.0	90.8	95.0	82.5	84.3
2 内蒙	100	120	90.0	90.0	91.0
3 太原	105	105	110	105	104
4 扬州	90.0	98.5	90.0	66.8	75.0
5 湛江	90.8	100	90.0	104	94.3
6 青岛	85.0	85.0	85.0	85.0	80.0
7 邯郸	90.0	100	85.0	94.2	97.7
\bar{P} (%)	93.7	100	92.1	89.6	89.5
$S_{\bar{P}}$ (%)	7.3	11.1	9.3	13.3	10.2

实验室号	地表水	地下水	污水厂 出口水	医院废水	
				低浓度	高浓度
	P_i (%)	P_i (%)	P_i (%)	P_i (%)	P_i (%)
$\bar{p} \pm 2s_{\bar{p}}$ (%)	93.7±14.6	100±22.2	92.1±18.6	89.6±26.6	89.5±20.4

表 2-6-3 实验室间加标实际样品测定准确度验证数据汇总表（溴酸盐）

实验室号	地表水	地下水	污水厂 出口水	医院废水	
				低浓度	高浓度
	P_i (%)	P_i (%)	P_i (%)	P_i (%)	P_i (%)
1 辽宁	100	103	107	95.8	87.3
2 内蒙	105	85.0	105	100	92.0
3 太原	110	105	100	105	102
4 扬州	75.0	94.3	90.0	88.4	124
5 湛江	97.5	95.0	95.8	99.2	94.7
6 青岛	90.0	80.0	80.0	80.0	80.0
7 邯郸	90.0	105	105	108	116
\bar{p} (%)	96.3	95.3	97.5	96.6	99.4
$s_{\bar{p}}$ (%)	12.9	10.4	10.0	9.7	15.7
$\bar{p} \pm 2s_{\bar{p}}$ (%)	96.3±25.8	95.3±20.8	97.5±20.0	96.6±19.4	99.4±31.4

表 2-6-4 实验室间加标实际样品测定准确度验证数据汇总表（二氯乙酸）

实验室号	地表水	地下水	污水厂 出口水	医院废水	
				低浓度	高浓度
	P_i (%)	P_i (%)	P_i (%)	P_i (%)	P_i (%)
1 辽宁	92.0	102	114	119	91.5
2 内蒙	108	90.0	128	88.0	90.0
3 太原	110	105	102	115	103
4 扬州	97.5	100	87.5	106	104
5 湛江	105	105	107	97.1	102

实验室号	地表水	地下水	污水厂 出口水	医院废水	
				低浓度	高浓度
	P_i (%)				
6 青岛	92.5	95.0	100	120	112
7 邯郸	108	100	103	94.4	92.1
\bar{p} (%)	102	100	106	106	99.2
$S_{\bar{p}}$ (%)	7.6	5.5	11.9	12.8	8.2
$\bar{p} \pm 2S_{\bar{p}}$ (%)	102 ± 15.2	100 ± 11.0	106 ± 23.8	106 ± 25.6	99.2 ± 16.4

表 2-6-5 实验室间加标实际样品测定准确度验证数据汇总表（三氯乙酸）

实验室号	地表水	地下水	污水厂 出口水	医院废水	
				低浓度	高浓度
	P_i (%)	P_i (%)	P_i (%)	P_i (%)	P_i (%)
1 辽宁	102	106	106	87.2	81.5
2 内蒙	93.0	97.0	113	102	100
3 太原	116	97.5	102	115	109
4 扬州	95.0	103	100	94.2	102
5 湛江	91.1	93.5	92.2	91.2	93.9
6 青岛	98.5	101	96.5	113	99.6
7 邯郸	100	97.5	107	90.0	90.3
\bar{p} (%)	99.4	99.4	102	98.9	96.6
$S_{\bar{p}}$ (%)	8.3	4.2	6.8	11.3	8.9
$\bar{p} \pm 2S_{\bar{p}}$ (%)	99.4 ± 16.6	99.4 ± 8.4	102 ± 13.6	98.9 ± 22.6	96.6 ± 17.8

结论：通过 7 家实验室对《水质 氯酸盐、亚氯酸盐、溴酸盐、二氯乙酸和三氯乙酸的测定离子色谱法》中氯酸盐、亚氯酸盐、溴酸盐、二氯乙酸和三氯乙酸五种消毒副产物准确度的测定。选用低高两个浓度的实际样品进行方法准确度测定，其中氯酸盐实验室间地表水、地下水、污水厂出口水、医院废水加标回收率均值分别为 103%、104%、101%、98.9%；实验室间加标回收率标准偏差为 7.5%、8.4%、7.5%、10.7%，加标回收率最终值为 103% ± 15.0%、104% ± 16.8%、101% ± 15.0%、98.9% ± 21.4%；

亚氯酸盐地表水、地下水、污水厂出口水、医院废水加标回收率均值分别为 93.7%、100%、

92.1%、89.6%，实验室间加标回收率标准偏差为 7.3%、11.1%、9.3%、11.4%，加标回收率最终值为 93.7%±14.6%、100%±22.2%、92.1%±18.6%、89.6%±22.8%；

溴酸盐实验室间地表水、地下水、污水厂出口水、医院废水加标回收率均值分别为 96.3%、95.3%、97.5%、98.0%，实验室间加标回收率标准偏差为 12.9%、10.4%、10.0%、12.6%，加标回收率最终值为 96.3%±25.8%、95.3%±20.8%、97.5%±20.0%、98.0%±25.2%；

二氯乙酸地表水、地下水、污水厂出口水、医院废水加标回收率均值分别为 102%、100%、106%、102%，实验室间加标回收率标准偏差为 7.6%、5.5%、11.9%、10.8%，加标回收率最终值为 102%±15.2%、100%±11.0%、106%±23.8%、102%±21.6%；

三氯乙酸地表水、地下水、污水厂出口水、医院废水加标回收率均值分别为 99.4%、99.4%、102%、97.8%，实验室间加标回收率标准偏差为 8.3%、4.2%、6.8%、9.9%，加标回收率最终值为 99.4%±16.6%、99.4%±8.4%、102%±13.6%、97.8%±19.8%。

3 方法验证结论

本课题组在进行方法验证报告数据统计时，所有数据全部采用，未进行取舍。

7 家实验室验证结果表明：

(1) 检出限及测定下限：

通过对 7 家实验室对《水质 氯酸盐、亚氯酸盐、溴酸盐、二氯乙酸和三氯乙酸的测定 离子色谱法》中目标化合物检出限数据进行汇总，该方法氯酸盐检出限为 0.001 mg/L~0.005 mg/L；亚氯酸盐检出限为 0.001 mg/L~0.002 mg/L；溴酸盐检出限为 0.001 mg/L~0.002 mg/L；二氯乙酸检出限为 0.001 mg/L~0.005 mg/L；三氯乙酸检出限为 0.003 mg/L~0.010 mg/L。

方法检出限选用 7 家实验室中测定的最大值，测定下限为 4 倍方法检出限，即当进样量为 200 μ l 时，氯酸盐（以 ClO_3^- 计）、亚氯酸盐（以 ClO_2^- 计）、溴酸盐（以 BrO_3^- 计）、二氯乙酸(DCAA)和三氯乙酸(TCAA)的方法检出限分别为 0.005 mg/L、0.002 mg/L、0.002 mg/L、0.005 mg/L 和 0.01 mg/L，测定下限分别为 0.020 mg/L、0.008 mg/L、0.008 mg/L、0.020 mg/L 和 0.04 mg/L。

(2) 精密度：

a、空白加标样品精密度测试结果：

通过 7 家实验室对《水质 氯酸盐、亚氯酸盐、溴酸盐、二氯乙酸和三氯乙酸的测定 离子色谱法》中氯酸盐、二氯乙酸的 0.025 mg/L、0.100mg/L、1.00 mg/L 三个浓度空白加标样品，亚氯酸盐、溴酸盐的 0.010 mg/L、0.040 mg/L、0.40 mg/L 三个浓度空白加标样品，三氯乙酸 0.05 mg/L、0.20 mg/L、5.00 mg/L 三个浓度空白加标样品的精密度进行测定，其中氯酸盐实验室内相对标准偏差分别为：1.5%~9.0%、0.5%~8.8%、0.2%~1.2%，实验室间相对标准偏差分别为 3.8%、5.1%、1.6%，重复性限分别为 0.003 mg/L、0.010 mg/L、0.020 mg/L，再现性限分别为 0.004 mg/L、0.017 mg/L、0.050 mg/L；亚氯酸盐实验室内相对标准偏差分别为：2.0%~16%、0.6%~4.9%、0.2%~1.7%，实验室间相对标准偏差分别为 8.2%、4.2%、2.3%，重复性限分别为 0.002 mg/L、0.003 mg/L、0.009 mg/L，再现性限分别为 0.003 mg/L、0.005 mg/L、0.027 mg/L；溴酸盐实验室内相对标准偏差分别为：1.9%~16%、0.7%~5.1%、

0.3%~1.0%，实验室间相对标准偏差分别为 7.8%、4.7%、2.6%，重复性限分别为 0.002 mg/L、0.004 mg/L、0.007 mg/L，再现性限分别为 0.003 mg/L、0.006 mg/L、0.031 mg/L；二氯乙酸实验室内相对标准偏差分别为：1.5%~11%、0.8%~7.9%、0.0%~2.6%，实验室间相对标准偏差分别为 6.7%、3.8%、3.1%，重复性限分别为 0.004 mg/L、0.013 mg/L、0.032 mg/L，再现性限分别为 0.006 mg/L、0.016 mg/L、0.094 mg/L；三氯乙酸实验室内相对标准偏差分别为：0.7%~3.3%、0.3%~1.1%、0.1%~0.8%，实验室间相对标准偏差分别为 0.0%、5.8%、2.1%，重复性限分别为 0.003 mg/L、0.005 mg/L、0.027 mg/L，再现性限分别为 0.007 mg/L、0.033 mg/L、0.121 mg/L。

b、实际样品精密度测试结果：

①地表水：通过 7 家实验室对氯酸盐、亚氯酸盐、溴酸盐、二氯乙酸和三氯乙酸浓度分别为 0.080 mg/L、0.020 mg/L、0.020 mg/L、0.040 mg/L、0.200 mg/L 的加标水样加标地表水样进行方法精密度的测试，实验室内相对偏差分别为 0.0%~5.6%、0.9%~11%、1.8%~13%、0.5%~23%、0.7%~8.1%，实验室间相对标准偏差为 7.5%、7.4%、12%、6.8%、8.3%，重复性限分别为 0.007 mg/L、0.005 mg/L、0.003 mg/L、0.011 mg/L、0.019 mg/L，再现性限为 0.018 mg/L、0.005 mg/L、0.007 mg/L、0.007 mg/L、0.049 mg/L。

②地下水：通过 7 家实验室对氯酸盐、亚氯酸盐、溴酸盐、二氯乙酸和三氯乙酸浓度分别为 0.080 mg/L、0.020 mg/L、0.020 mg/L、0.040 mg/L、0.200 mg/L 的加标水样加标地下水样进行方法精密度的测试，实验室内相对偏差分别为 0.5%~2.7%、1.3%~14%、2.1%~15%、1.0%~12%、0.9%~3.3%，实验室间相对标准偏差为 8.3%、11%、10%、5.5%、4.4%，重复性限分别为 0.004 mg/L、0.003 mg/L、0.003 mg/L、0.006 mg/L、0.013 mg/L，再现性限为 0.020 mg/L、0.007 mg/L、0.006 mg/L、0.008 mg/L、0.028 mg/L。

③污水厂出口水：通过 7 家实验室对氯酸盐、亚氯酸盐、溴酸盐、二氯乙酸和三氯乙酸浓度分别为 0.080 mg/L、0.020 mg/L、0.020 mg/L、0.040 mg/L、0.200 mg/L 的加标水样加标污水处理厂出口水样进行方法精密度的测试，实验室内相对偏差分别为 0.9%~5.8%、2.5%~24%、0.0%~20%、1.2%~15%、1.1%~5.0%，实验室间相对标准偏差为 7.9%、9.3%、9.8%、12%、6.9%，重复性限分别为 0.009 mg/L、0.006 mg/L、0.004 mg/L、0.006 mg/L、0.014 mg/L，再现性限为 0.019 mg/L、0.007 mg/L、0.006 mg/L、0.015 mg/L、0.042 mg/L。

④医院废水：通过 7 家实验室对氯酸盐浓度为 0.040 mg/L 和 0.10 mg/L 两种加标浓度的医院废水样品的精密度进行测定，实验室内相对偏差分别为 1.9%~16%、1.3%~7.7%，实验室间相对标准偏差为 11%、10%，重复性限分别为 0.009 mg/L、0.006 mg/L，再现性限为 0.016 mg/L、0.030 mg/L；医院废水中亚氯酸盐浓度为 0.020 mg/L 和 0.050 mg/L 的加标水样，实验室内相对偏差分别为 2.5%~8.9%、2.2%~14%，实验室间相对标准偏差为 15%、12%，重复性限分别为 0.003 mg/L、0.007 mg/L，再现性限为 0.008 mg/L、0.016 mg/L；医院废水中溴酸盐浓度为 0.020 mg/L 和 0.050 mg/L 的加标水样，实验室内相对偏差分别为 3.9%~14%、1.7%~11%，实验室间相对标准偏差为 10%、16%，重复性限分别为 0.004 mg/L、0.007 mg/L，再现性限为 0.007 mg/L、0.023 mg/L；医院废水中二氯乙酸浓度为 0.080 mg/L 和 0.20 mg/L 的加标水样，实验室内相对偏差分别为 0.6%~15%、0.3%~4.9%，实验室间相对标准偏差为 15%、6.4%，重复性限分别为 0.018 mg/L、0.016 mg/L，再现性限为 0.037 mg/L、0.038 mg/L；医院

废水中三氯乙酸浓度为 0.10 mg/L 和 0.25 mg/L 的加标水样，实验室内相对偏差分别为 0.0%~13%、0.6%~3.2%，实验室间相对标准偏差为 11%、9.2%，重复性限分别为 0.014 mg/L、0.034 mg/L，再现性限为 0.014 mg/L、0.064 mg/L。

(3) 准确度：

通过 7 家实验室对《水质 氯酸盐、亚氯酸盐、溴酸盐、二氯乙酸和三氯乙酸的测定 离子色谱法》中地表水、地下水、污水厂出口水、医院废水四种加标水样中五种阴离子准确度的测定。

其中氯酸盐实验室间地表水、地下水、污水厂出口水、医院废水加标回收率均值分别为 103%、104%、101%、98.9%，实验室间加标回收率标准偏差为 7.5%、8.4%、7.5%、10.7%，加标回收率最终值为 103%±15.0%、104%±16.8%、101%±15.0%、98.9%±21.4%；

亚氯酸盐地表水、地下水、污水厂出口水、医院废水加标回收率均值分别为 93.7%、100%、92.1%、89.6%，实验室间加标回收率标准偏差为 7.3%、11.1%、9.3%、11.4%，加标回收率最终值为 93.7%±14.6%、100%±22.2%、92.1%±18.6%、89.6%±22.8%；

溴酸盐实验室间地表水、地下水、污水厂出口水、医院废水加标回收率均值分别为 96.3%、95.3%、97.5%、98.0%，实验室间加标回收率标准偏差为 12.9%、10.4%、10.0%、12.6%，加标回收率最终值为 96.3%±25.8%、95.3%±20.8%、97.5%±20.0%、98.0%±25.2%；

二氯乙酸地表水、地下水、污水厂出口水、医院废水加标回收率均值分别为 102%、100%、106%、102%，实验室间加标回收率标准偏差为 7.6%、5.5%、11.9%、10.8%，加标回收率最终值为 102%±15.2%、100%±11.0%、106%±23.8%、102%±21.6%；

三氯乙酸地表水、地下水、污水厂出口水、医院废水加标回收率均值分别为 99.4%、99.4%、102%、97.8%，实验室间加标回收率标准偏差为 8.3%、4.2%、6.8%、9.9%，加标回收率最终值为 99.4%±16.6%、99.4%±8.4%、102%±13.6%、97.8%±19.8%。

本方法各项特性指标均达到预期要求。