

《次氯酸钠 溴酸盐、氯酸盐的测定 离子色谱法 (征求意见稿)》编制说明

《次氯酸钠 溴酸盐、氯酸盐的测定 离子色谱法》标准编制组

二零二二年十一月

目 次

引言	II
1 项目背景	1
1.1 任务来源	1
1.2 工作过程	1
2 标准制订的基本原则和技术路线	2
2.1 标准制订的基本原则	2
2.2 标准的适用范围和主要技术内容	2
2.3 标准制订的技术路线	2
3 方法研究报告	2
3.1 离子色谱法-氢氧根系统淋洗液	2
3.2 离子色谱法-碳酸根系统淋洗液	9
4 方法验证	15
4.1 离子色谱法-氢氧根系统淋洗液	15
4.2 离子色谱法-碳酸根系统淋洗液	22
附录 A.....	30

引 言

项目名称：次氯酸钠 溴酸盐、氯酸盐的测定 离子色谱法。

项目承担单位：昆山市自来水集团有限公司、昆山市疾病预防控制中心、江苏中法水务股份有限公司、江苏长江水务股份有限公司、泰州市水务有限公司、常州通用自来水有限公司。

编制组主要成员：戴鸣、张国荣、张淼、王媛、梁晓军、施学峰、陈卉琳、管丽凤、陆晶莹、李铮、徐惠娟、姜仁鸿、叶慎忠。

项目验证单位：昆山市供排水水质检测中心有限公司、昆山市疾病预防控制中心、江苏中法水务股份有限公司、江苏长江水务股份有限公司、泰州市水务有限公司、常州通用自来水有限公司、太仓市碧源检测技术有限公司、苏州衍达检测有限公司、连云港市水质检测中心有限责任公司、宿迁市民信水质检测有限公司。

1 项目背景

1.1 任务来源

近年来，江苏省内供水企业正在陆续开展“液氯改为次氯酸钠”的消毒剂变更工作，由于次氯酸钠产品中可能存在溴酸盐和氯酸盐的残留，给供水水质带来一定的潜在安全风险。

自来水中氯酸盐主要来源于次氯酸钠，溴酸盐部分来源于次氯酸钠。鉴于上述风险，GB 5749-2022 生活饮用水卫生标准、DB32/T 3701-2019 江苏省城市自来水厂关键水质指标控制标准规定“用次氯酸钠时应检测出水的氯酸盐”，《苏州高品质供水水厂运营管理规程》（苏市水务[2022]167号）规定“采取次氯酸钠成品消毒时，应检测每一批次原料氯酸盐和溴酸盐含量”，《饮用水次氯酸钠消毒技术规程》

（江苏省地方标准征求意见稿）对生产商交付的商品次氯酸钠中氯酸盐和溴酸盐的含量做出了规定。要开展次氯酸钠中氯酸盐和溴酸盐含量的检测，目前还没有可适用的检测方法，因此制定《次氯酸钠 溴酸盐、氯酸盐的测定 离子色谱法》团体标准显得尤为重要。

江苏省城镇供水排水协会于2021年11月3日发出《关于征集江苏省城镇供水排水协会2022年团体标准项目的通知》（苏水协标[2021]2号），昆山市供排水水质检测中心有限公司召集相关实验室于2021年12月初向江苏省城镇供水排水协会标准化委员会提交《次氯酸钠 溴酸盐、氯酸盐的测定 离子色谱法》团体标准制定项目申请书，江苏省城镇供水排水协会于2021年12月17日下达了《次氯酸钠 溴酸盐、氯酸盐的测定 离子色谱法》团体标准立项公告（苏水协[2021]16号），由昆山市供排水水质检测中心有限公司牵头开展《次氯酸钠 溴酸盐、氯酸盐的测定 离子色谱法》团体标准编制工作。

1.2 工作过程

1.2.1 成立标准编制小组

2021年12月17日，昆山市供排水水质检测中心有限公司收到“江苏省城镇供水排水协会关于《次氯酸钠 溴酸盐、氯酸盐的测定 离子色谱法》团体标准立项公告”（苏水协[2021]16号）；2022年1月14日在昆山市供排水水质检测中心有限公司召开团标编制组第一次工作会议，会上成立了团标编制组，主要由江苏省内水务和卫生领域从事水质分析、水质科研，且具备丰富经验的人员组成。

1.2.2 制定工作计划

2022年1月14日，在团标编制组第一次工作会议上，制定了《次氯酸钠 溴酸盐、氯酸盐的测定 离子色谱法》工作方案和进度安排。

1.2.3 开展方法研制

2022年2~3月，昆山市供排水水质检测中心有限公司组织相关单位通过资料查询，省内实验室仪器设备调研，确定了方法研制的技术路线。

2022年3~4月，昆山市供排水水质检测中心有限公司购置了方法研制阶段的标准品、试剂、耗材等，完成了方法研制前的准备工作。

2022年4~6月，昆山市供排水水质检测中心有限公司召集昆山市疾病预防控制中心、江苏中法水务股份有限公司开展相关方法研制工作，按照标准制定要求，从不同系统淋洗液、样品采集和保存、预处理条件选择、仪器参数确定、线性范围、精密度、准确度、检出限等方面开展实验研究，形成团标初稿。

1.2.4 开展方法验证

2022年7月7日在昆山市供排水水质检测中心有限公司召开团标编制组第二次工作会议。在本次会议上，编制组汇报了前期方法研制成果，并就团标初稿进行了研讨，制定了团标验证工作计划。

2022年7~10月，组织10家具有丰富检测经验的实验室进行方法验证，主要对不同淋洗液系统下的方法线性范围、检出限、精密度、准确度等进行验证，2022年11月10日编制《次氯酸钠 溴酸盐、氯酸盐的测定 离子色谱法》验证报告和编制说明。

1.2.5 征求意见阶段

2022年11月30日

2 标准制订的基本原则和技术路线

2.1 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：试验方法标准》（GB/T 20001.4-2015）、《标准化工作导则 第1部分：标准化文件的结构和起草规则》（GB/T 1.1-2020）及《环境监测 分析方法标准制订技术导则》（HJ 168-2020）的要求。标准制（修）订的基本原则如下：

- a) 方法的检出限和测定范围满足日常水质检测工作的要求，溴酸盐检测下限不高于 4 $\mu\text{g/L}$ ，氯酸盐检测下限不高于 10 $\mu\text{g/L}$ ；
- b) 方法准确可靠，满足各项方法特性指标的要求；
- c) 方法具有普遍适用性，易于推广使用。

2.2 标准的适用范围和主要技术内容

2.2.1 本标准适用于次氯酸钠中溴酸盐与氯酸盐的测定。

2.2.2 本标准涵盖了次氯酸钠中溴酸盐与氯酸盐的测定所需的提取和仪器分析条件以及结果计算等内容。

2.3 标准制订的技术路线

本标准的技术路线为：采用离子色谱法对次氯酸钠中溴酸盐与氯酸盐进行检测。

3 方法研究报告

3.1 离子色谱法-氢氧根系统淋洗液

3.1.1 方法研究的目标

3.1.1.1 研究次氯酸钠中溴酸盐与氯酸盐的离子色谱测定方法，确定方法的检出限、测定下限、精密度、准确度等参数。

3.1.1.2 进行方法验证，确定方法的可行性和适用性。

3.1.1.3 依据 HJ 168-2020《环境监测分析方法标准制修订技术导则》要求编写标准文本。

3.1.2 方法原理

被测溶液中的溴酸盐、氯酸盐和其他阴离子随氢氧根系统淋洗液进入阴离子交换分析柱（由保护柱和分析柱组成），根据分析柱对各物质的亲和力不同进行分离，已分离的物质流经阴离子抑制器转化成

具有高电导率的强酸，而淋洗液则转化成低电导率的水，由电导检测器测量各种物质组分的电导率，以保留时间定性，峰面积或峰高定量。

3.1.3 试剂和材料

3.1.3.1 本标准所用试剂除另有注明外，均使用符合国家标准分析纯试剂。

3.1.3.2 溴酸盐与氯酸盐标准溶液（溴酸盐 $\rho = 100 \mu\text{g/mL}$ ，氯酸盐 $\rho = 1000 \mu\text{g/mL}$ ），直接购买市售有证标准溶液，按标准溶液证书要求保存，使用时应恢复至室温，并摇匀。

3.1.3.3 溴酸盐和氯酸盐标准使用液 [$\rho(\text{BrO}_3^-) = 1.0 \mu\text{g/mL}$ 、 $\rho(\text{ClO}_3^-) = 10.0 \mu\text{g/mL}$]：分别准确吸取溴酸盐标准溶液（3.1.3.2）1.0 mL 和氯酸盐标准溶液（3.1.3.2）1.0 mL 于 100 mL 容量瓶中，用纯水（3.1.3.5）定容、混匀，4℃密封、避光保存。

3.1.3.4 氢氧根淋洗液：由淋洗液自动电解发生器（或其它能自动产生淋洗液的设备）在线产生或手工配制氢氧化钾（或氢氧化钠）淋洗液。

3.1.3.5 纯水：重蒸水或去离子水，电阻率 $\geq 18.0 \text{ M} \cdot \text{cm}$ 。

3.1.3.6 过滤器：0.2 μm 微孔滤膜。

3.1.3.7 Ag/H 预处理柱：OnGuard II Ag/H 或者相当的预处理柱。

3.1.3.8 注射器：2.5 mL~10 mL。

3.1.3.9 样品管：5mL。

3.1.4 仪器设备

本实验所用主要仪器设备如下：

- a) 离子色谱仪：配电导检测器；
- b) 辅助气体：高纯氮气（纯度 $\geq 99.999\%$ ）；
- c) 色谱柱：阴离子保护柱 IonPac AG19（50 mm $\times$ 4 mm）或相当的保护柱；阴离子分析柱 IonPac AS19（250 mm $\times$ 4 mm）或相当的分析柱；
- d) 一般实验室常用仪器和设备。

3.1.5 样品

3.1.5.1 样品采集

3.1.5.1.1 按 GB 19106-2013《次氯酸钠》的规定要求采集和保存样品。次氯酸钠用槽车或贮槽装运时，用 GB/T 6680 液体化工产品采样通则中的耐氧化的采样器，从深度不同的上、中、下三处（上部离液面 1/10 液层，下部离液体底部 1/10 液层）采集等量样品。

3.1.5.1.2 次氯酸钠从塑料桶、塑料罐和由塑料瓶包装和纤维板箱组成的组合包装（包括瓦楞纸箱）中采样时，应按 GB/T 6678 化工产品采样总则中规定的采样单元数，用 GB/T 6680 液体化工产品采样通则中的耐氧化的采样器采取样品。

3.1.5.1.3 将采取的样品混匀，装于清洁、干燥的带磨口塞的棕色玻璃瓶中，密封，样品量不得少于 200 mL。样品瓶上应贴上标签，并注明生产企业名称、产品名称、型号规格、批号或生产日期、采样量、采样日期及采样人姓名等。

3.1.5.2 样品保存

用移液管准确移取 20 mL 样品，置于内装约 20 mL 纯水（3.1.3.5）并已称量（精确到 0.01 g）的 100 mL 烧杯中，称量（精确到 0.01 g），然后全部转移入 500 mL 棕色容量瓶中，用纯水（3.1.3.5）稀释至刻度，摇匀。该溶液为试样溶液 A，在避光常温下保存，应在 10 天内完成测定。

3.1.6 分析步骤

3.1.6.1 样品处理

准确移取1.0 mL试样溶液A定容至500 mL容量瓶，用注射器（3.1.3.8）吸取上述样品依次经过Ag柱和H柱（3.1.3.7），然后再经过过滤器（3.1.3.6）过滤，收集滤液于样品管（3.1.3.9）中待测（根据样品浓度不同可调整稀释倍数 f ）。

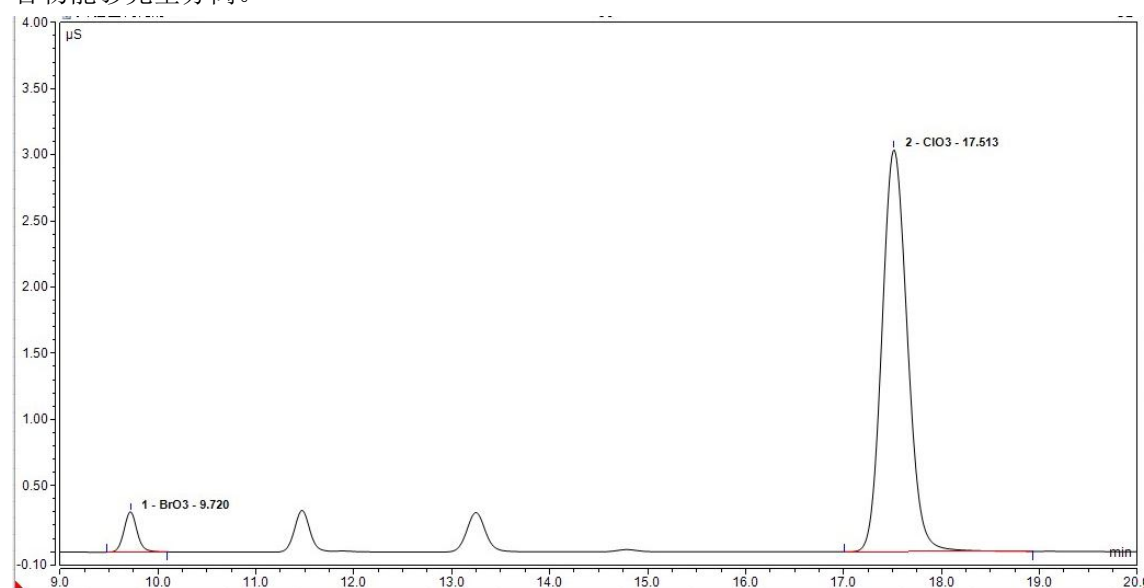
3.1.6.2 仪器方法优化

3.1.6.2.1 离子色谱仪器参数：阴离子保护柱 IonPac AG19（50 mm×4 mm）或相当的保护柱；阴离子分析柱 IonPac AS19（250 mm×4 mm）或相当的分析柱；阴离子抑制器为 ADRS-600 型抑制器或相当的抑制器；抑制器电流 75 mA；定量环 500 μ L；淋洗液流速 1.0 mL/min。淋洗液梯度淋洗参考程序见表 1。

表1 淋洗液梯度淋洗参考程序

时间 (min)	氢氧化钾淋洗液浓度 (mmol/L)
0.0	8.0
19.0	8.0
19.1	40.0
25.0	40.0
25.1	8.0
30.0	8.0

3.1.6.2.2 在推荐条件下，溴酸盐与氯酸盐标准色谱图如图 1 所示，从色谱图中可以看出 2 种目标化合物能够完全分离。



说明：

1——溴酸盐（ BrO_3^- ）9.720 min；

2——氯酸盐（ ClO_3^- ）17.513 min。

图1 用 IonPac AS19-4 μ m 分析柱分离的混合标准溶液的色谱图

3.1.6.3 质控数据

3.1.6.3.1 工作曲线的绘制

分别准确移取0 mL、0.2 mL、0.5 mL、1.0 mL、2.0 mL、3.0 mL、4.0 mL溴酸盐和氯酸盐标准使用液（3.1.3.3）于7个100 mL容量瓶中，用纯水（3.1.3.5）定容至刻度，配制至少6个浓度点（不含空白）的系列标准溶液。此系列标准溶液现用现配，其中溴酸盐的质量浓度分别为0 μg/L、2.0 μg/L、5.0 μg/L、10.0 μg/L、20.0 μg/L、30.0 μg/L、40.0 μg/L，氯酸盐的质量浓度分别为0 μg/L、20.0 μg/L、50.0 μg/L、100.0 μg/L、200.0 μg/L、300.0 μg/L、400.0 μg/L，分别吸取相应体积的系列标准溶液注入离子色谱仪测定，记录溴酸盐、氯酸盐的峰面积值或峰高值。以峰面积值或峰高值绘制标准曲线，计算回归方程，见图2和图3所示。校准曲线的相关系数应不小于0.999，否则需重新绘制校准曲线。

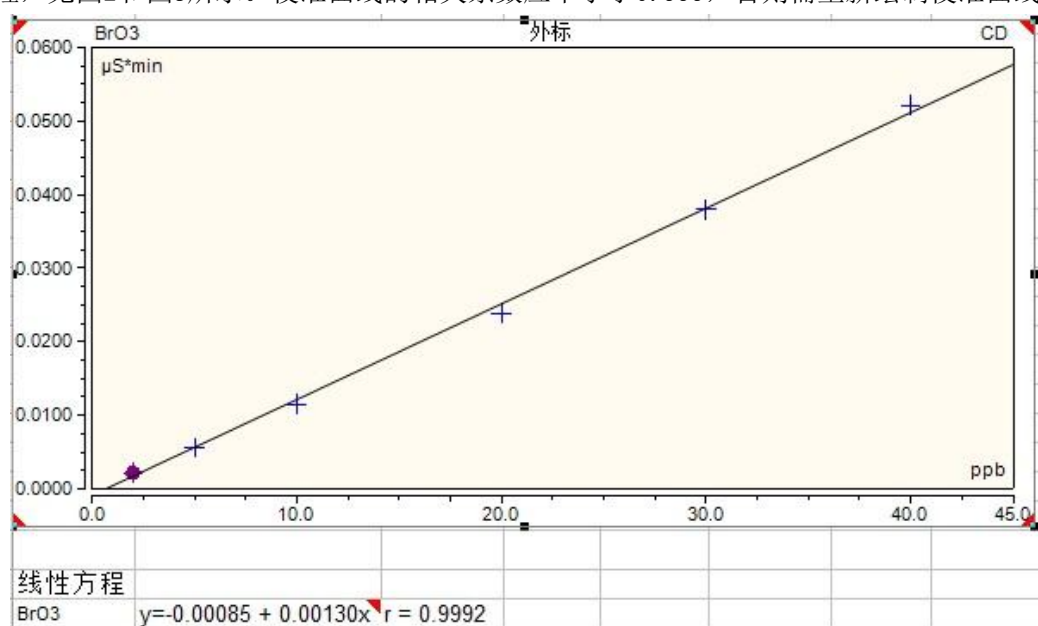


图2 溴酸盐标准曲线

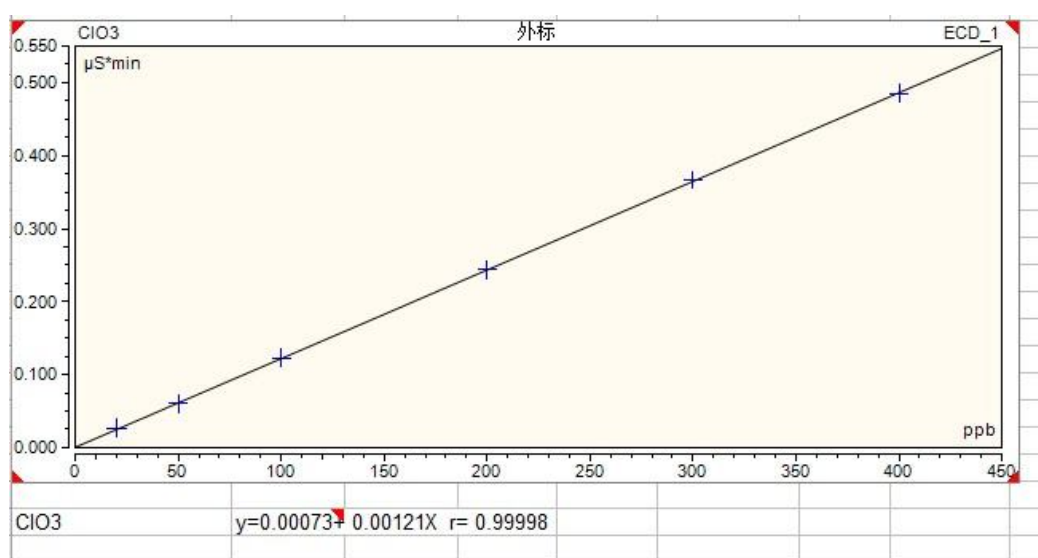


图3 氯酸盐标准曲线

3.1.6.3.2 检出限和测定下限

按照样品分析的全部步骤，加标浓度为0.2 μg/L、0.4 μg/L，平行7份，将各测定结果换算为样品中的浓度或含量，计算7次平均测定的标准偏差，按公式(1)计算方法检出限，数据结果见表2。相对标准偏差RSD：溴酸盐为8.3%，氯酸盐为9.9%，实验室内方法检出限：溴酸盐为0.06 μg/L，氯酸盐为0.2 μg/L，测定下限：溴酸盐为0.3 μg/L，氯酸盐为0.8 μg/L。

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

式中：

MDL—方法检出限；

n—样品的平行测定次数；

t—自由度为 n-1，置信度为 99%时的 t 分布（单侧）；

S—n 次平均测定的标准偏差。

测定下限：以4倍方法检出限确定为本方法目标物的测定下限。

根据 HJ 168-2020 的表A.1中t值表，平行测定次数为7次时， $t_{(n-1,0.99)}$ 取值为3.143。

表2 方法检出限、测定下限计算结果（n=7）

化合物	平行样	浓度（μg/L）	平均浓度（μg/L）	标准偏差 S（μg/L）	RSD(%)	检出限（μg/L）	测定下限（μg/L）
溴酸盐	1	0.23	0.22	0.017	7.7	0.06	0.3
	2	0.22					
	3	0.21					
	4	0.22					
	5	0.21					
	6	0.22					
	7	0.26					
氯酸盐	1	0.34	0.39	0.038	9.7	0.2	0.8
	2	0.41					
	3	0.39					
	4	0.40					
	5	0.37					
	6	0.37					
	7	0.46					

3.1.6.3.3 方法精密度和准确度

进行精密度实验，量取纯水空白样品，溴酸盐加标浓度分别为4 μg/L、20 μg/L、36 μg/L，氯酸盐加标浓度分别为40 μg/L、200 μg/L、360 μg/L，每个浓度平行配制6份。

对上述样品加标测定结果分别计算平均值、标准偏差、相对标准偏差、回收率，实验室内精密度和准确度，计算公式（2）～公式（5）见下表。

$$\bar{x}_i = \frac{\sum_{k=1}^n x_k}{n} \dots\dots\dots(3)$$

$$S_i = \sqrt{\frac{\sum_{k=1}^n (x_k - \bar{x})^2}{n-1}} \dots\dots\dots(4)$$

$$RSD_i = \frac{S_i}{\bar{x}} \times 100\% \dots\dots\dots(5)$$

$$P_i = \frac{\bar{x}_i}{\mu} \dots\dots\dots(6)$$

式中：

x_k —第*i*个物质某一浓度水平样品进行的第*k*次测试结果；

$\bar{x}_i$ —第*i*个物质某一浓度水平样品测试的平均值；

S_i —第*i*个物质某一浓度水平样品测试的标准偏差；

RSD_i —第*i*个物质某一浓度水平样品测试的相对标准偏差；

P_i —第*i*个物质某一浓度水平样品测试的回收率； P_i

μ —加标浓度。

空白加标测定结果见表3～表5，从结果数据可以看出，不同浓度的空白加标样品，相对标准偏差0.0%～0.53%，说明方法的精密度良好；回收率94.5%～104%，说明方法的准确度良好。

表3 低浓度（溴酸盐 4 μg/L、氯酸盐 40 μg/L）空白加标测定精密度数据（n=6）

编号	化合物	测定值（μg/L）						$\bar{x}$ (μg/L)	S(μg/L)	RSD(%)	P(%)
		1	2	3	4	5	6				
1	溴酸盐	3.9	3.9	3.9	3.9	3.9	3.9	3.9	0.0	0.0	97.5
2	氯酸盐	37.9	37.7	37.8	37.6	38.0	38.0	37.8	0.16	0.43	94.5

表4 中浓度（溴酸盐 20 μg/L、氯酸盐 200 μg/L）空白加标测定精密度数据（n=6）

编号	化合物	测定值（μg/L）						$\bar{x}$ (μg/L)	S(μg/L)	RSD(%)	P(%)
		1	2	3	4	5	6				
1	溴酸盐	19.6	19.5	19.7	19.7	19.8	19.7	19.7	0.10	0.53	98.5
2	氯酸盐	198.0	197.4	198.4	198.0	197.7	197.3	197.8	0.41	0.21	98.9

表5 高浓度（溴酸盐 36 μg/L、氯酸盐 360 μg/L）空白加标测定精密度数据（n=6）

编号	化合物	测定值（μg/L）						$\bar{x}$ (μg/L)	S(μg/L)	RSD(%)	P(%)
		1	2	3	4	5	6				
1	溴酸盐	37.5	37.5	37.5	37.6	37.7	37.8	37.6	0.13	0.34	104
2	氯酸盐	363.6	364.3	363.2	364.6	365.1	364.8	364.3	0.73	0.20	101

3.1.7 结果计算与表示

3.1.7.1 定性分析

在相同实验条件下，试样中目标化合物的保留时间与标准样品中该目标化合物的保留时间的相对偏差的绝对值应小于2.5%，并对其进行确证。如经确证分析被测组分色谱峰保留时间与标准物质相一致，则可判定样品中存在对应的目标化合物。

3.1.7.2 定量分析

3.1.7.2.1 结果计算

次氯酸钠中溴酸盐、氯酸盐含量的质量分数 w ，按照公式（1）进行计算：

$$w = \frac{\rho V f \times 10^{-9}}{m} \times 100 \quad \text{.....(7)}$$

式中：

w ——样品中目标物的质量浓度，单位为：%；

ρ ——由校准曲线查得或回归方程计算出的溴酸盐、氯酸盐质量浓度的数值，单位为：μg/L；

V ——试样溶液A的体积，单位为：mL；

f ——试样溶液A稀释倍数；

m ——次氯酸钠质量，单位为：g。

3.1.7.2.2 结果表示

数据保留两位有效数字，单位为%。

3.1.8 质量保证与质量控制

使用本方法的实验室应具备合乎要求的样品分析能力，空白操作以及数据评价和质量控制能力，所有分析结果应符合本方法所规定的质量保证要求。

3.1.8.1 校准

每批样品应绘制工作曲线，实验室内工作曲线如表6所示，线性相关系数应不小于0.999。

表6 实验室内工作曲线

编号	化合物	工作曲线	相关系数 r
1	溴酸盐	峰面积= 0.00130×浓度-0.00085	0.9992
2	氯酸盐	峰面积= 0.00262×浓度-0.01635	0.9996

3.1.8.2 空白分析

每批样品至少做一个全程序空白分析，空白样品不得超过方法的检出限。

3.1.8.3 平行样测定

通过6家实验室进行方法验证，不同浓度溴酸盐的实验室间相对标准偏差为3.3%~5.9%，不同浓度氯酸盐的实验室间相对标准偏差为1.7%~5.4%，基本能满足有机分析实验的要求。因此，结合有机分析的要求，本方法规定每批样品至少测定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，其中溴酸盐平行测定结果的绝对差值应不大于0.001%，氯酸盐平行测定结果的绝对差值应不大于0.01%。

3.1.8.4 基体加标

每10个样品或每批次（少于10个样品/批）至少测定1个基体加标样，加标样与原样品在完全相同的测试条件下进行分析。加标回收率范围应在80%~120%。

3.1.9 主编单位参与人员情况表

表7 主编单位参与人员

人员	性别	年龄	学历/职称	所学专业	分析工作年限
戴鸣	男	41	本科/高级工程师	生物工程	17 年
郁文	男	40	本科/高级工程师	生物技术	17 年
张淼	男	32	本科/工程师	给水排水工程	9 年
蒋晓晨	男	33	本科/工程师	化学工程与工艺	10 年
费琪琪	女	28	硕士/化验员	分析化学	3 年

3.2 离子色谱法-碳酸根系统淋洗液

3.2.1 方法研究的目标

见3.1.1。

3.2.2 方法原理

被测溶液中的溴酸盐、氯酸盐和其他阴离子随碳酸根淋洗液进入阴离子交换分离柱（由保护柱和分析柱组成），根据分析柱对各物质的亲和力不同进行分离，已分离的物质流经阴离子抑制器转化成具有

高电导率的强酸，而碳酸根淋洗液则转化成低电导率的弱酸或水，由电导检测器测量各种物质组分的电导率，以保留时间定性，峰面积或峰高定量。

3.2.3 试剂和材料

3.2.3.1 本标准所用试剂除另有注明外，均使用符合国家标准分析纯试剂。

3.2.3.2 溴酸盐与氯酸盐标准溶液（溴酸盐 $\rho = 100 \mu\text{g/mL}$ ，氯酸盐 $\rho = 1000 \mu\text{g/mL}$ ），直接购买市售有证标准溶液，按标准溶液证书要求保存，使用时应恢复至室温，并摇匀。

3.2.3.3 溴酸盐和氯酸盐标准使用液 [$\rho(\text{BrO}_3^-) = 1.0 \mu\text{g/mL}$ 、 $\rho(\text{ClO}_3^-) = 5.0 \mu\text{g/mL}$]：分别准确吸取溴酸盐标准溶液（3.2.3.2）1.0 mL 和氯酸盐标准溶液（3.2.3.2）0.5 mL 于 100 mL 容量瓶中，用纯水（3.2.3.8）定容、混匀，4℃密封、避光保存。

3.2.3.4 碳酸钠储备液 [$c(\text{CO}_3^{2-}) = 1.0 \text{ mol/L}$]：准确称取 10.60 g 无水碳酸钠（优级纯），用纯水溶解，于 100 mL 容量瓶中定容。0℃~4℃冷藏保存备用，可使用 6 个月。

3.2.3.5 氢氧化钠储备液 [$c(\text{NaOH}) = 1.0 \text{ mol/L}$]：准确称取 4.00 g 氢氧化钠（优级纯），用纯水溶解，于 100 mL 容量瓶中定容。0℃~4℃冷藏保存备用，可使用 6 个月。

3.2.3.6 碳酸氢钠储备液 [$c(\text{HCO}_3^-) = 1.0 \text{ mol/L}$]：准确称取 8.40 g 碳酸氢钠（优级纯），用纯水溶解，于 100 mL 容量瓶中定容。0℃~4℃冷藏保存备用，可使用 6 个月。

3.2.3.7 碳酸根淋洗液：吸取适量的碳酸钠储备液（3.2.3.4）和碳酸氢钠储备液（3.2.3.5），或碳酸钠储备液（3.2.3.6），用纯水（3.2.3.8）稀释，现用现配。

3.2.3.8 纯水：重蒸水或去离子水，电阻率 $\geq 18.0 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$ 。

3.2.3.9 过滤器：0.2 μm 微孔滤膜。

3.2.3.10 Ag/H 预处理柱：OnGuard II Ag/H 或者相当的预处理柱。

3.2.3.11 注射器：2.5 mL~10 mL。

3.2.4 仪器设备

本实验所用主要仪器设备如下：

- a) 离子色谱仪：配电导检测器；
- b) 辅助气体：高纯氮气（纯度 $\geq 99.999\%$ ）；
- c) 色谱柱：IonPac AG23 阴离子保护柱或相当的保护柱，IonPac AS23 阴离子分析柱或相当的分析柱；Metrosep A Supp 4/5 Guard 阴离子保护柱或相当的保护柱，Metrosep A Supp 7-250 阴离子分析柱或相当的分析柱；
- d) 一般实验室常用仪器和设备。

3.2.5 样品

3.2.5.1 样品采集：见 3.1.5.1

3.2.5.2 样品保存：见 3.1.5.2

3.2.6 分析步骤

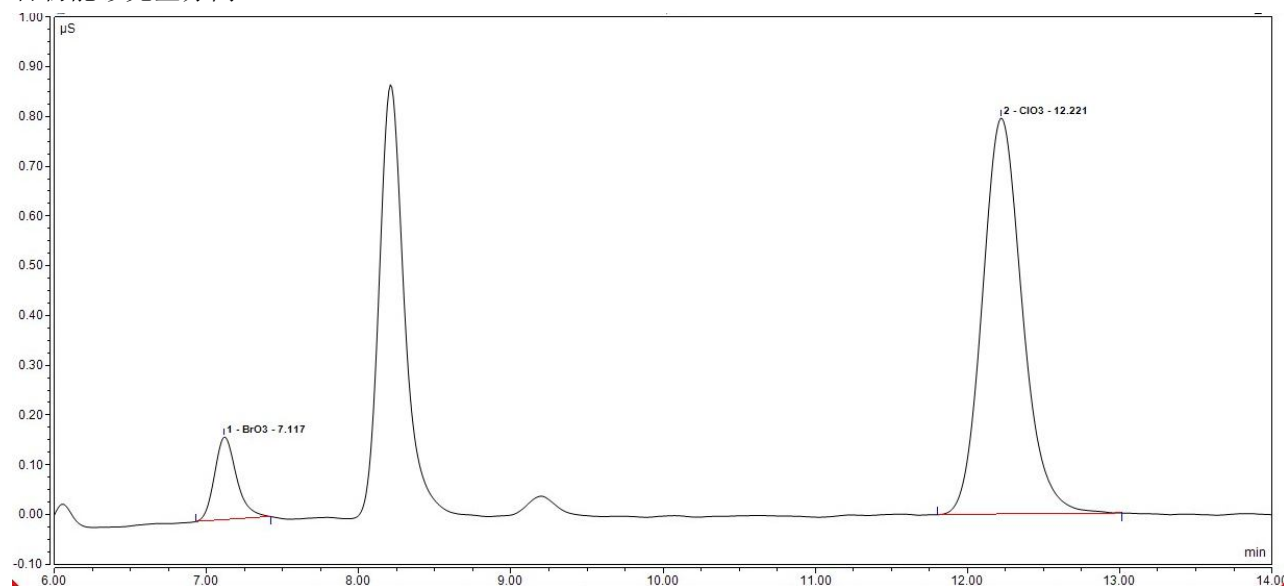
3.2.6.1 样品处理

见 3.1.6.1。

3.2.6.2 仪器方法优化

3.2.6.2.1 离子色谱仪器参数:分析系统1为 IonPac AG23 阴离子保护柱或相当的保护柱, IonPac AS23 阴离子分析柱或相当的分析柱;柱温: 30 ℃; 电导检测器温度: 35 ℃; ADRS-600 阴离子抑制器或相当的抑制器, 抑制器电流 25 mA, 淋洗液 4.5 mmol/L Na_2CO_3 +0.8 mmol/L NaHCO_3 ; 淋洗液流速 1.00 mL/min。分析系统2为 Metrosep A Supp4/5 Guard 阴离子保护柱或相当的保护柱, Metrosep A Supp 7-250 阴离子分析柱或相当的分析柱, 阴离子抑制器为 MSM II +MCS 双抑制系统或相当的抑制器, 淋洗液 3.6 mmol/L Na_2CO_3 , 淋洗液流速 0.7 mL/min。

3.2.6.2.2 在推荐条件下, 溴酸盐与氯酸盐标准色谱图如图4所示, 从色谱图中可以看出2种目标化合物能够完全分离。



说明:

1——溴酸盐 (BrO_3^-) 7.117 min;

2——氯酸盐 (ClO_3^-) 12.221 min。

图4 用 IonPac AS23 分析柱分离的混合标准溶液的色谱图

3.2.6.3 质控数据

3.2.6.3.1 工作曲线的绘制

分别准确移取0 mL、0.4 mL、1.0 mL、2.0 mL、4.0 mL、6.0 mL、8.0 mL溴酸盐和氯酸盐标准使用液(3.2.3.3)于7个100 mL容量瓶中,用纯水(3.2.3.8)定容至刻度,配制至少6个浓度点(不含空白)的系列标准溶液配。此系列标准溶液现用现配,其中溴酸盐的质量浓度分别为0 $\mu\text{g/L}$ 、4.0 $\mu\text{g/L}$ 、10.0 $\mu\text{g/L}$ 、20.0 $\mu\text{g/L}$ 、40.0 $\mu\text{g/L}$ 、60.0 $\mu\text{g/L}$ 、80.0 $\mu\text{g/L}$, 氯酸盐的质量浓度分别为0 $\mu\text{g/L}$ 、20.0 $\mu\text{g/L}$ 、50.0 $\mu\text{g/L}$ 、100.0 $\mu\text{g/L}$ 、200.0 $\mu\text{g/L}$ 、300.0 $\mu\text{g/L}$ 、400.0 $\mu\text{g/L}$, 标准曲线见图5和图6所示, 溴酸盐与氯酸盐的线性相关系数为0.999。

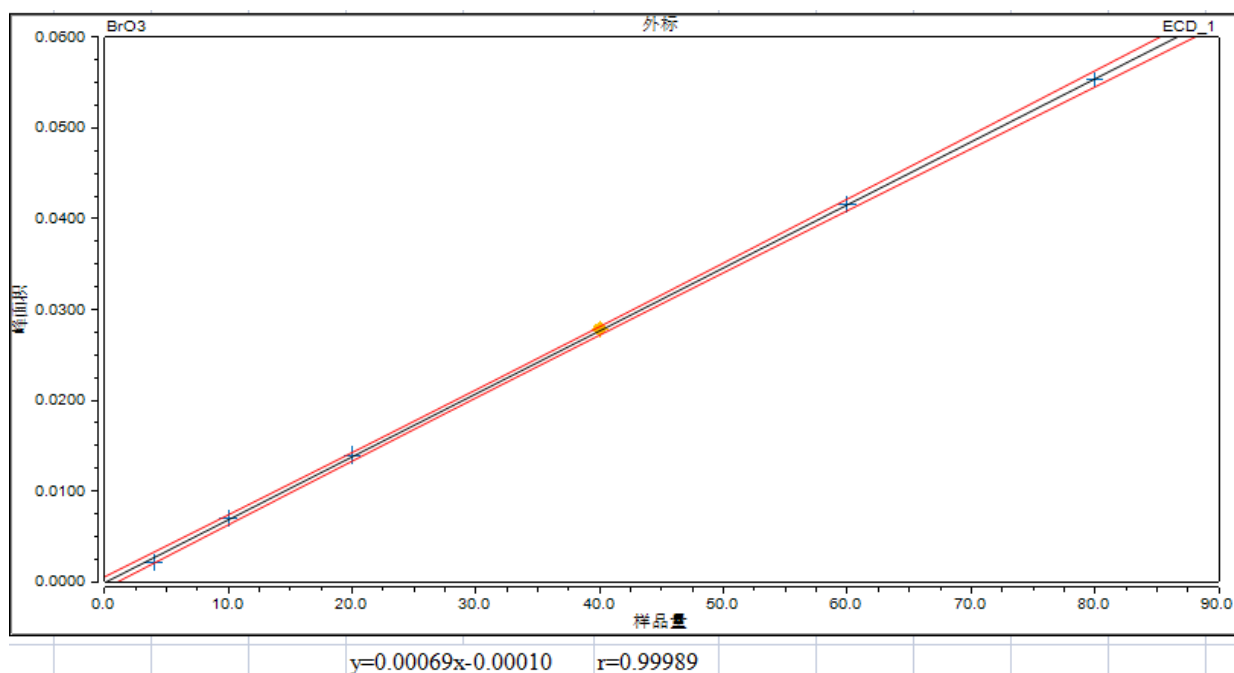


图5 溴酸盐标准曲线

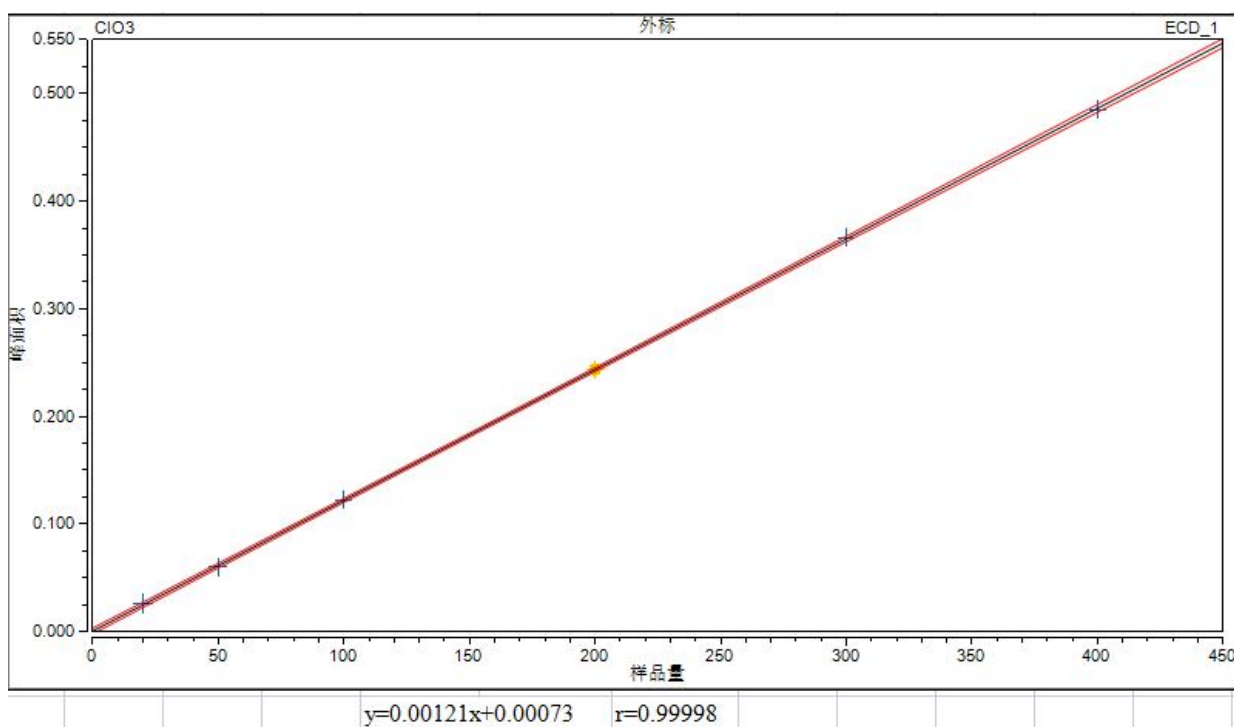


图 6 氯酸盐标准曲线

3.2.6.3.2 检出限和测定下限

按照样品分析的全部步骤，加标浓度为2 μg/L和4 μg/L，平行7份，将各测定结果换算为样品中的浓度或含量，计算7次平均测定的标准偏差，按公式：见3.1.6.3.2计算方法检出限，数据结果见表8。

相对标准偏差RSD：溴酸盐为11%，氯酸盐为10%，实验室内方法检出限：溴酸盐为0.6 μg/L，氯酸盐为2 μg/L，测定下限：溴酸盐为3 μg/L，氯酸盐为8 μg/L。

表8 方法检出限、测定下限计算结果 (n=7)

化合物	平行样	浓度 (μg/L)	平均浓度 (μg/L)	标准偏差 S (μg/L)	RSD (%)	检出限 (μg/L)	测定下限 (μg/L)
溴酸盐	1	1.6	1.7	0.19	11	0.6	3
	2	1.7					
	3	1.5					
	4	1.9					
	5	1.5					
	6	1.9					
	7	1.9					
氯酸盐	1	4.6	4.3	0.45	10	2	8
	2	4.0					
	3	4.4					
	4	4.5					
	5	4.6					
	6	3.4					
	7	4.6					

3.2.6.3.3 方法精密度和准确度

进行精密度实验，量取纯水空白样品，溴酸盐加标浓度分别为8 μg/L、40 μg/L、72 μg/L，氯酸盐加标浓度分别为40 μg/L、200 μg/L、360 μg/L，每个浓度平行配制6份。

对上述样品加标测定结果分别计算平均值、标准偏差、相对标准偏差、回收率，实验室内精密度和准确度见下表，计算公式见3.1.6.3.3。

空白加标测定结果见表9～表11，从结果数据可以看出，不同浓度的空白加标样品，相对标准偏差0.33%～4.3%，说明方法的精密度良好；回收率98.2%～102%，说明方法的准确度良好。

表9 低浓度（溴酸盐 8 μg/L、氯酸盐 40 μg/L）空白加标测定精密度数据 (n=6)

编号	化合物	测定值(μg/L)						$\bar{x}$ (μg/L)	S(μg/L)	RSD(%)	P(%)
		1	2	3	4	5	6				
1	溴酸盐	7.9	8.5	7.7	8.0	7.5	8.1	8.0	0.34	4.3	100
2	氯酸盐	41.0	40.7	39.3	38.8	36.8	39.0	39.3	1.5	3.9	98.2

表10 中浓度（溴酸盐 40 μg/L、氯酸盐 200 μg/L）空白加标测定精密度数据（n=6）

编号	化合物	测定值(μg/L)						$\bar{x}$ (μg/L)	S(μg/L)	RSD(%)	P(%)
		1	2	3	4	5	6				
1	溴酸盐	40.4	40.0	41.0	40.8	41.0	40.1	40.5	0.45	1.1	101
2	氯酸盐	199.0	198.2	199.8	199.1	198.3	198.1	198.8	0.67	0.33	99.4

表11 高浓度（溴酸盐 72 μg/L、氯酸盐 360 μg/L）空白加标测定精密度数据（n=6）

编号	化合物	测定值(μg/L)						$\bar{x}$ (μg/L)	S(μg/L)	RSD(%)	P(%)
		1	2	3	4	5	6				
1	溴酸盐	73.4	73.0	73.4	73.4	72.7	73.3	73.2	0.29	0.40	102
2	氯酸盐	359.4	360.7	359.3	364.4	359.3	362.1	360.9	2.1	0.57	100

3.2.7 结果计算与表示

3.2.7.1 定性分析

见3.1.7.1。

3.2.7.2 定量分析

见3.1.7.2。

3.2.7.3 结果表示

见3.1.7.3。

3.2.8 质量保证与质量控制

3.2.8.1 校准

每批样品应绘制工作曲线，实验室内工作曲线如表12所示，线性相关系数应不小于0.999。

表12 实验室内工作曲线

编号	化合物	工作曲线	相关系数 r
1	溴酸盐	峰面积= 0.00069×浓度-0.00010	0.9998
2	氯酸盐	峰面积= 0.0012×浓度+0.00073	0.9999

3.2.8.2 空白分析

见3.1.8.2。

3.2.8.3 平行样测定

通过6家实验室进行方法验证，不同浓度溴酸盐的实验室间相对标准偏差为2.1%~4.2%，不同浓度氯酸盐的实验室间相对标准偏差为2.8%~4.3%，基本能满足有机分析实验的要求。因此，结合有机分析

的要求，本方法规定每批样品至少测定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，其中溴酸盐平行测定结果的绝对差值应不大于0.001%，氯酸盐平行测定结果的绝对差值应不大于0.01%。

3.2.8.4 基体加标

每10个样品或每批次（少于10个样品/批）至少测定1个基体加标样，加标样与原样品在完全相同的测试条件下进行分析。加标回收率范围应在80%~120%。

3.2.9 主编单位参与人员情况表

见3.1.9。

4 方法验证

按照HJ 168-2020《环境监测分析方法标准制修订技术导则》的要求，组织了10家具有丰富分析测试经验的实验室分别对氢氧根系统淋洗液和碳酸根系统淋洗液进行验证。根据影响方法的精密度和准确度的主要因素和数理统计学的要求，编制方法验证报告，验证数据主要包括检出限、测定下限、精密度以及加标回收率等质控数据。

4.1 离子色谱法-氢氧根系统淋洗液

4.1.1 方法验证方案

4.1.1.1 实验室验证人员

参与方法验证的实验室、验证人员的基本情况见表13。

表13 验证单位及验证人员概况

序号	单位	仪器型号	人员	职称	分析工作年限
1	江苏中法水务股份有限公司	戴安 ICS2000	仲元恺	工程师	14
2	常州通用自来水有限公司	戴安 ICS2000	徐敏	工程师	28
			邹茹	工程师	22
3	昆山市供排水水质检测中心有限公司	赛默飞 Integrion	郁文	高级工程师	17
			张淼	工程师	9
			蒋晓晨	工程师	10
			费琪琪	—	3
4	昆山市疾病预防控制中心	赛默飞 Integrion	梁晓军	副主任医师	11
			张宏斌	主任技师	30
5	太仓市碧源检测技术有限公司	赛默飞 Integrion	张朱斌	助理工程师	11
6	苏州衍达检测有限公司	默赛飞 Aquion FRIC	徐惠娟	工程师	18

4.1.1.2 方法验证方案

方法验证方案及工作方法的编写按照HJ 168-2020《环境监测分析方法标准制修订技术导则》中规定进行，具体验证方案如下。

4.1.1.2.1 方法验证方案试样的制备与分析

4.1.1.2.1.1 样品处理

准确移取1.0 mL试样溶液A定容至500 mL容量瓶，用10 mL注射器吸取上述样品依次经过Ag柱和H柱，然后再经过0.2 μm微孔滤膜过滤，收集滤液于5 mL样品管中待测（根据样品浓度不同可调整稀释倍数*f*）。

4.1.1.2.1.2 仪器方法优化

离子色谱条件：阴离子保护柱 IonPac AG19 (50 mm×4 mm) 或相当的保护柱；阴离子分析柱 IonPac AS19 (250 mm×4 mm) 或相当的分析柱；阴离子抑制器为ADRS-600型抑制器或相当的抑制器；抑制器电流 75 mA；定量环500 μL；淋洗液流速 1.0 mL/min。淋洗液梯度淋洗程序：0 min~19 min, 8 mmol/L；19.1 min~25.0 min, 40 mmol/L；25.1 min~30.0 min, 8 mmol/L。

4.1.1.2.2 标准系列配制

分别准确移取0 mL、0.2 mL、0.5 mL、1.0 mL、2.0 mL、3.0 mL、4.0 mL溴酸盐和氯酸盐标准使用液于7个100 mL容量瓶中，用纯水定容至刻度，配制至少6个浓度点（不含空白）的系列标准溶液。此系列标准溶液现用现配，其中溴酸盐的质量浓度分别为0 μg/L、2.0 μg/L、5.0 μg/L、10.0 μg/L、20.0 μg/L、30.0 μg/L、40.0 μg/L，氯酸盐的质量浓度分别为0 μg/L、20.0 μg/L、50.0 μg/L、100.0 μg/L、200.0 μg/L、300.0 μg/L、400.0 μg/L。

4.1.1.2.3 检测限及测定下限的确定

按照空白试验中未检出目标物的情况加入少量标液计算检出限，按照样品分析的全部步骤，平行 7 份，计算7次平均测定的标准偏差*S*，此时检出限 $MDL = S \times 3.143$ 。本方法以4倍检出限为目标物的测定下限。

4.1.1.2.4 精密度与准确度测定

4.1.1.2.4.1 标准样品：在 100 mL 容量瓶中加入一定量溴酸盐、氯酸盐标准溶液，定容，摇匀，加标浓度分别为溴酸盐 4 μg/L、20 μg/L、36 μg/L，氯酸盐 40 μg/L、200 μg/L、360 μg/L。

4.1.1.2.4.2 环境样品：准确移取 1.0 mL 试样溶液 A 至 1000 mL 容量瓶，同时加入一定量溴酸盐、氯酸盐标准溶液，定容，摇匀，加标浓度分别为溴酸盐 8 μg/L、15 μg/L、20 μg/L，氯酸盐 80 μg/L、150 μg/L、200 μg/L。

4.1.1.2.4.3 每个浓度平行配制 6 份，测定结果分别计算平均值、相对标准偏差和加标回收率。

4.1.2 方法验证过程

筛选有资质的验证单位，向验证单位提供方法草案、验证方案、标准溶液和验证报告格式。验证单位按照验证方案准备实验用品，在规定时间内完成验证实验并反馈验证结果报告。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。

4.1.3 方法验证结论

4.1.3.1 检出限和测定下限

6家实验室溴酸盐、氯酸盐的方法检出限和测定下限见表14和表15。取6家实验室的最大值作为方法检出限与测定下限。

表14 方法验证的方法检出限(μg/L)

序号	化合物	实验室 1	实验室 2	实验室 3	实验室 4	实验室 5	实验室 6	最终值
1	溴酸盐	0.2	0.3	0.06	0.2	0.3	0.3	0.3
2	氯酸盐	0.2	0.3	0.2	0.1	0.3	0.4	0.4

表15 方法验证的测定下限(μg/L)

序号	化合物	实验室 1	实验室 2	实验室 3	实验室 4	实验室 5	实验室 6	最终值
1	溴酸盐	0.8	2	0.3	0.8	2	2	2
2	氯酸盐	0.8	2	0.8	0.4	2	2	2

结论：6家实验室测定方法检出限的最大值为溴酸盐0.3 μg/L，氯酸盐 0.4 μg/L。最终测定下限为溴酸盐2 μg/L，氯酸盐2 μg/L。

4.1.3.2 精密度与准确度

表16 空白加标精密度测试汇总表（溴酸盐）

实验室号	浓度(4 μg/L)			浓度(20 μg/L)			浓度(36 μg/L)		
	$\bar{x}_i$ (μg/L)	S_i (μg/L)	RSD_i (%)	$\bar{x}_i$ (μg/L)	S_i (μg/L)	RSD_i (%)	$\bar{x}_i$ (μg/L)	S_i (μg/L)	RSD_i (%)
1	4.1	0.15	3.6	20.3	0.98	4.8	35.6	1.3	3.7
2	4.1	0.063	1.5	19.9	0.19	0.98	36.1	0.22	0.62
3	3.9	0.0	0.0	19.7	0.10	0.53	37.6	0.13	0.34
4	3.7	0.089	2.4	18.7	0.11	0.59	35.3	0.12	0.33
5	4.2	0.089	2.1	18.9	0.14	0.73	34.9	0.13	0.38
6	4.4	0.075	1.7	21.4	0.32	1.5	37.7	0.13	0.34
$\bar{\bar{x}}$	4.1			19.8			36.2		
S'	0.24			0.98			1.2		
RSD' (%)	5.9			4.9			3.3		
重复性限 r	0.25			1.2			1.5		
再现性限 R	0.72			3.0			3.6		

结论：6家实验室分别对配制浓度为4 μg/L、20 μg/L、36 μg/L的溴酸盐标准样品进行测定，基体为纯水，实验室内相对标准偏差范围分别为：0.0%~3.6%、0.53%~4.8%、0.33%~3.7%，实验室间相对标准偏差为：3.3%~5.9%，重复性限为：0.25 μg/L~1.5 μg/L，再现性限为：0.72 μg/L~3.6 μg/L。

表17 空白加标精密度测试汇总表（氯酸盐）

实验室号	浓度 (40 µg/L)			浓度 (200 µg/L)			浓度 (360 µg/L)		
	$\bar{x}_i$ (µg/L)	S_i (µg/L)	RSD_i (%)	$\bar{x}_i$ (µg/L)	S_i (µg/L)	RSD_i (%)	$\bar{x}_i$ (µg/L)	S_i (µg/L)	RSD_i (%)
1	41.0	1.3	3.0	205.8	3.9	1.9	410.5	34	8.2
2	39.0	0.16	0.41	200.0	0.35	0.18	360.6	0.76	0.21
3	37.8	0.16	0.43	197.8	0.41	0.21	364.3	0.73	0.20
4	38.0	0.21	0.55	198.7	1.1	0.56	361.2	1.8	0.49
5	39.9	0.28	0.71	198.5	0.41	0.21	362.5	0.23	0.062
6	39.9	0.50	1.3	196.4	0.45	0.23	363.4	0.37	0.10
$\bar{x}$	39.3			199.5			370.4		
S'	1.2			3.3			20		
RSD' (%)	3.1			1.7			5.4		
重复性限 r	1.7			4.7			39		
再现性限 R	3.8			10			66		

结论：6家实验室分别对配制浓度为40 µg/L、200 µg/L、360 µg/L的氯酸盐标准样品进行测定，基体为纯水，实验室内相对标准偏差范围分别为：0.41%~3.0%、0.18%~1.9%、0.062%~8.2%，实验室间相对标准偏差为：1.7%~5.4%，重复性限为：1.7 µg/L~39 µg/L，再现性限为：3.8 µg/L~66 µg/L。

表18 次氯酸钠加标精密度测试汇总表（溴酸盐）

实验室号	加标 (8 µg/L)			加标 (15 µg/L)			加标 (20 µg/L)		
	$\bar{x}_i$ (µg/L)	S_i (µg/L)	RSD_i (%)	$\bar{x}_i$ (µg/L)	S_i (µg/L)	RSD_i (%)	$\bar{x}_i$ (µg/L)	S_i (µg/L)	RSD_i (%)
1	7.7	1.3	17	16.5	0.37	2.2	22.2	1.3	5.8
2	8.1	0.13	1.6	14.9	0.075	0.51	19.5	0.12	0.60
3	9.2	0.34	3.7	16.6	0.19	1.1	22.6	0.17	0.74
4	7.8	0.71	9.1	15.6	0.13	0.81	20.5	0.92	4.5
5	7.4	0.22	2.9	14.9	0.29	1.9	17.3	0.57	3.3
6	8.4	0.21	2.4	14.8	0.45	3.0	18.6	0.82	4.4
$\bar{x}$	8.1			15.6			20.1		
S'	0.64			0.83			2.1		
RSD' (%)	7.9			5.3			10		
重复性限 r	1.8			0.79			2.2		
再现性限 R	2.4			2.4			6.1		

结论：6家实验室分别对次氯酸钠进行溴酸盐加标测定，加标浓度为8 $\mu\text{g/L}$ 、15 $\mu\text{g/L}$ 、20 $\mu\text{g/L}$ ，实验室内相对标准偏差范围分别为：1.6 %~17 %、0.51 %~3.0 %、0.60 %~5.8 %；实验室间相对标准偏差为：5.3%~10%，重复性限为：0.79 $\mu\text{g/L}$ ~2.2 $\mu\text{g/L}$ ，再现性限为：2.4 $\mu\text{g/L}$ ~6.1 $\mu\text{g/L}$ 。

表19 次氯酸钠加标精密度测试汇总表（氯酸盐）

实验室号	加标(80 $\mu\text{g/L}$)			加标(150 $\mu\text{g/L}$)			加标(200 $\mu\text{g/L}$)		
	$\bar{x}_i$ ($\mu\text{g/L}$)	S_i ($\mu\text{g/L}$)	RSD_i (%)	$\bar{x}_i$ ($\mu\text{g/L}$)	S_i ($\mu\text{g/L}$)	RSD_i (%)	$\bar{x}_i$ ($\mu\text{g/L}$)	S_i ($\mu\text{g/L}$)	RSD_i (%)
1	76.7	4.5	5.9	147.7	7.4	5.0	204.7	3.2	1.5
2	81.1	0.30	0.37	149.0	1.2	0.79	198.2	0.52	0.26
3	81.2	3.2	3.9	152.1	3.0	2.0	201.8	3.0	1.5
4	81.1	1.4	1.7	155.2	1.9	1.2	199.2	2.2	1.1
5	77.3	1.5	1.9	150.7	1.4	0.93	194.3	1.2	0.61
6	78.3	2.9	3.7	144.6	4.6	3.2	193.4	4.6	2.4
$\bar{\bar{x}}$	79.3			149.9			198.6		
S'	2.1			3.7			4.3		
RSD' (%)	2.6			2.5			2.2		
重复性限 r	7.5			11			7.8		
再现性限 R	9.0			14			14		

结论：6家实验室分别对次氯酸钠进行氯酸盐加标测定，加标浓度为80 $\mu\text{g/L}$ 、150 $\mu\text{g/L}$ 、200 $\mu\text{g/L}$ ，实验室内相对标准偏差范围分别为：0.37 %~5.9 %、0.79 %~5.0 %、0.26 %~2.4 %；实验室间相对标准偏差为：2.2%~2.6%，重复性限为：7.5 $\mu\text{g/L}$ ~11 $\mu\text{g/L}$ ，再现性限为：9.0 $\mu\text{g/L}$ ~14 $\mu\text{g/L}$ 。

表20 标准物质测试数据汇总表（溴酸盐）

实验室号	浓度(4 $\mu\text{g/L}$)		浓度(20 $\mu\text{g/L}$)		浓度(36 $\mu\text{g/L}$)	
	$\bar{x}_i$	RE_i (%)	$\bar{x}_i$	RE_i (%)	$\bar{x}_i$	RE_i (%)
1	4.1	2.5	20.3	1.5	35.6	1.1
2	4.1	2.5	19.9	0.50	36.1	0.28
3	3.9	2.5	19.7	1.5	37.6	4.4
4	3.7	7.5	18.7	6.5	35.3	1.9
5	4.2	5.0	18.9	5.5	34.9	3.1
6	4.4	10	21.4	7.0	37.7	4.7
$\overline{RE}$ (%)	5.0		3.8		2.6	
$S_{\overline{RE}}$ (%)	3.2		2.9		1.8	

结论：6家实验室分别对配制浓度为4 $\mu\text{g/L}$ 、20 $\mu\text{g/L}$ 、36 $\mu\text{g/L}$ 的溴酸盐标准样品进行测定，相对误差范围分别为：2.5 %~10%、0.50 %~7.0%、0.28%~4.7%；相对误差最终值分别为：(5.0 $\pm$ 6.4)%、(3.8 $\pm$ 5.8)%、(2.6 $\pm$ 3.6)%。

表21 标准物质测试数据汇总表（氯酸盐）

实验室号	浓度 (40 $\mu\text{g/L}$)		浓度 (200 $\mu\text{g/L}$)		浓度 (360 $\mu\text{g/L}$)	
	$\bar{x}_i$	$\text{RE}_i(\%)$	$\bar{x}_i$	$\bar{x}_i$	$\text{RE}_i(\%)$	$\bar{x}_i$
1	41.0	2.5	205.8	2.9	410.5	14
2	39.0	2.5	200.0	0.0	360.6	0.17
3	37.8	5.5	197.8	1.1	364.3	1.2
4	38.0	5.0	198.7	0.65	361.2	0.33
5	39.9	0.25	198.5	0.75	362.5	0.6
6	39.9	0.25	196.4	1.8	363.4	0.94
$\overline{\text{RE}}(\%)$	2.7		1.2		2.9	
$S_{\overline{\text{RE}}}(\%)$	2.2		1.0		5.5	

结论：6家实验室分别对配制浓度为40 $\mu\text{g/L}$ 、200 $\mu\text{g/L}$ 、360 $\mu\text{g/L}$ 的氯酸盐标准样品进行测定，相对误差范围分别为：0.25%~5.5%、0.0%~2.9%、0.17%~14%；相对误差最终值分别为：(2.7 $\pm$ 4.4)%、(1.2 $\pm$ 2.0)%、(2.9 $\pm$ 11.0)%。

表22 次氯酸钠加标测试数据汇总表（溴酸盐）

实验室号	加标 (8 $\mu\text{g/L}$)	加标 (15 $\mu\text{g/L}$)	加标 (20 $\mu\text{g/L}$)
	$P_i(\%)$	$P_i(\%)$	$P_i(\%)$
1	96.2	110	111
2	100	99.3	98.0
3	115	110	113
4	97.5	104	102
5	92.5	98.7	86.5
6	106	99.3	93.0
$\bar{p}\%$	101	104	101
S_p	8.1	5.3	10.3
$\bar{p}\% \pm 2S_p$	101 $\pm$ 16.2	104 $\pm$ 10.6	101 $\pm$ 20.6

结论：6家实验室分别对次氯酸钠进行溴酸盐加标测定，加标浓度为8 $\mu\text{g/L}$ 、15 $\mu\text{g/L}$ 、20 $\mu\text{g/L}$ ，加标回收率分别为：92.5%~115%、98.7%~110%、86.5%~113%，加标回收率最终值分别为：(101 $\pm$ 16.2)%、(104 $\pm$ 10.6)%、(101 $\pm$ 20.6)%。

表23 次氯酸钠加标测试数据汇总表（氯酸盐）

实验室号	加标 (80 $\mu\text{g/L}$)	加标 (150 $\mu\text{g/L}$)	加标 (200 $\mu\text{g/L}$)
	P_i (%)	P_i (%)	P_i (%)
1	95.8	98.4	102
2	101	99.3	99.0
3	102	101	101
4	101	103	99.6
5	96.6	100	97.2
6	97.9	96.4	96.7
$\bar{p}\%$	99.0	99.7	99.2
S_p	2.6	2.3	2.1
$\bar{p}\% \pm 2S_p$	99.0 ± 5.2	99.7 ± 4.6	99.2 ± 4.2

结论：6家实验室分别对次氯酸钠进行溴酸盐加标测定，加标浓度为80 $\mu\text{g/L}$ 、150 $\mu\text{g/L}$ 、200 $\mu\text{g/L}$ ，加标回收率分别为：95.8%~102%、96.4%~103%、96.7%~102%，加标回收率最终值分别为： $(99.0 \pm 5.2)\%$ 、 $(99.7 \pm 4.6)\%$ 、 $(99.2 \pm 4.2)\%$ 。

4.1.3.3 验证数据的取舍

4.1.3.3.1 检出限：本标准在进行方法验证时，尽可能选择了覆盖市场的不同型号的仪器，获得的数据能够代表所在地区的检出限水平。

4.1.3.3.2 以本方法确定的4倍检出限为目标物的测定下限。

4.1.3.3.3 编制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。

4.1.3.4 方法验证结论

4.1.3.4.1 检出限

6家实验室验证结果表明，当取样量为500 μL ，溴酸盐的检出限为0.3 $\mu\text{g/L}$ ，测定下限为2 $\mu\text{g/L}$ ；溴酸盐的检出限为0.4 $\mu\text{g/L}$ ，测定下限为2 $\mu\text{g/L}$ 。

4.1.3.4.2 精密度

4.1.3.4.2.1 6家实验室分别对溴酸盐浓度为4 $\mu\text{g/L}$ 、20 $\mu\text{g/L}$ 、36 $\mu\text{g/L}$ 的标准物质进行了测定，实验室内相对标准偏差范围分别为：0.0%~3.6%、0.53%~4.8%、0.33%~3.7%，实验室间相对标准偏差为：3.3%~5.9%，重复性限为：0.25 $\mu\text{g/L}$ ~1.5 $\mu\text{g/L}$ ，再现性限为：0.72 $\mu\text{g/L}$ ~3.6 $\mu\text{g/L}$ 。

4.1.3.4.2.2 6家实验室分别对氯酸盐浓度为40 $\mu\text{g/L}$ 、200 $\mu\text{g/L}$ 、360 $\mu\text{g/L}$ 的标准物质进行了测定，实验室内相对标准偏差范围分别为：0.41%~3.0%、0.18%~1.9%、0.062%~8.2%、实验室间相对标准偏差为：1.7%~5.4%，重复性限为：1.7 $\mu\text{g/L}$ ~39 $\mu\text{g/L}$ ，再现性限为：3.8 $\mu\text{g/L}$ ~66 $\mu\text{g/L}$ 。

4.1.3.4.2.3 6家实验室分别对次氯酸钠进行溴酸盐加标测定，加标浓度为8 $\mu\text{g/L}$ 、15 $\mu\text{g/L}$ 、20 $\mu\text{g/L}$ ，实验室内相对标准偏差范围分别为：1.6%~17%、0.51%~3.0%、0.60%~5.8%；实验室间相对标准偏差为：5.3%~10%，重复性限为：0.79 $\mu\text{g/L}$ ~2.2 $\mu\text{g/L}$ ，再现性限为：2.4 $\mu\text{g/L}$ ~6.1 $\mu\text{g/L}$ 。

4.1.3.4.2.4 6家实验室分别对次氯酸钠进行氯酸盐加标测定,加标浓度为80 μg/L、150 μg/L、200 μg/L,实验室内相对标准偏差范围分别为:0.37 %~5.9 %、0.79 %~5.0 %、0.26 %~2.4 %;实验室间相对标准偏差为:2.2%~2.6%,重复性限为:7.5 μg/L~11 μg/L,再现性限为:9.0 μg/L~14 μg/L。

4.1.3.4.3 准确度

4.1.3.4.3.1 6家实验室分别对配制浓度为4 μg/L、20 μg/L、36 μg/L的溴酸盐标准样品进行测定,相对误差范围分别为:2.5%~10%、0.50%~7.0%、0.28%~4.7%;相对误差最终值分别为:(5.0±6.4)%、(3.8±5.8)%、(2.6±3.6)%。

4.1.3.4.3.2 6家实验室分别对配制浓度为40 μg/L、200 μg/L、360 μg/L的氯酸盐标准样品进行测定,相对误差范围分别为:0.25%~5.5%、0.0%~2.9%、0.17%~14%;相对误差最终值分别为:(2.7±4.4)%、(1.2±2.0)%、(2.9±11.0)%。

4.1.3.4.3.3 6家实验室分别对次氯酸钠进行溴酸盐加标测定,加标浓度为8 μg/L、15 μg/L、20 μg/L,加标回收率分别为:92.5%~115%、98.7%~110%、86.5%~113%,加标回收率最终值分别为:(101±16.2)%、(104±10.6)%、(101±20.6)%。

4.1.3.4.3.4 6家实验室分别对次氯酸钠进行氯酸盐加标测定,加标浓度为80 μg/L、150 μg/L、200 μg/L,加标回收率分别为:95.8%~102%、96.4%~103%、96.7%~102%,加标回收率最终值分别为:(99.0±5.2)%、(99.7±4.6)%、(99.2±4.2)%。

4.2 离子色谱法-碳酸根系统淋洗液

4.2.1 方法验证方案

4.2.1.1 实验室验证人员

参与方法验证的实验室、验证人员的基本情况见表24。

表24 验证单位及验证人员概况

序号	单位	仪器型号	人员	职称	分析工作年限
1	昆山市供排水水质检测中心有限公司	赛默飞 ICS2100	郁文	高级工程师	17
			张淼	工程师	9
			蒋晓晨	工程师	10
			费琪琪	—	3
2	昆山市疾病预防控制中心	赛默飞 ICS2100	梁晓军	副主任医师	11
			张宏斌	主任技师	30
3	连云港市水质检测中心有限责任公司	万通 881	于召强	工程师	15
			于维章	助理工程师	7
4	宿迁市民信水质检测有限公司	万通 930	黄晶晶	助理工程师	10
			张浩浩	—	1
5	泰州市水务有限公司	万通 930	王 瑶	工程师	26
			吴 滢	—	1
6	江苏长江水务股份有限公司	万通 930	陈卉琳	助理工程师	3

4.2.1.2 方法验证方案

方法验证方案及工作方法的编写按照HJ 168-2020《环境监测分析方法标准制修订技术导则》中规定进行，具体验证方案如下。

4.2.1.2.1 方法验证方案试样的制备与分析

4.2.1.2.1.1 样品处理

同4.1.1.2.1.1。

4.2.1.2.1.2 仪器方法优化

离子色谱条件：分析系统1为阴离子保护柱 IonPac AG23 (50 mm×4 mm) 或相当的保护柱；阴离子分析柱 IonPac AS23 (250 mm×4 mm) 或相当的分析柱；阴离子抑制器为ADRS-600型抑制器或相当的抑制器；抑制器电流 25 mA；定量环500 μL；淋洗液流速 1.0 mL/min。淋洗液为4.5 mmol/L Na₂CO₃和0.8 mmol/L NaHCO₃等度淋洗。分析系统2为MetrosepA Supp 4/5 Guard 阴离子保护柱或相当的保护柱，Metrosep A Supp 7-250/4.0阴离子分析柱或相当的分析柱，阴离子抑制器为 MSMII +MCS 双抑制系统或相当的抑制器，淋洗液3.6 mmol/L碳酸钠溶液，淋洗液流速0.7 mL/min。

4.2.1.2.2 标准系列配制

分别准确移取0 mL、0.4 mL、1.0 mL、2.0 mL、4.0 mL、6.0 mL、8.0 mL溴酸盐和氯酸盐标准使用液于7个100 mL容量瓶中，用纯水定容至刻度，配制至少6个浓度点（不含空白）的系列标准溶液配。此系列标准溶液现用现配，其中溴酸盐的质量浓度分别为0 μg/L、4.0 μg/L、10.0 μg/L、20.0 μg/L、40.0 μg/L、60.0 μg/L、80.0 μg/L，氯酸盐的质量浓度分别为0 μg/L、20.0 μg/L、50.0 μg/L、100.0 μg/L、200.0 μg/L、300.0 μg/L、400.0 μg/L。

4.2.1.2.3 检测限及测定下限的确定

见4.1.1.2.3。

4.2.1.2.4 精密度与准确度测定

4.2.1.2.4.1 标准样品：在 100 mL 容量瓶中加入一定量溴酸盐、氯酸盐标准溶液，定容，摇匀，加标浓度分别为溴酸盐 8 μg/L、40 μg/L、72 μg/L，氯酸盐 40 μg/L、200 μg/L、360 μg/L。

4.2.1.2.4.2 环境样品：准确移取 1.0 mL 试样溶液 A 至 1000 mL 容量瓶，同时加入一定量溴酸盐、氯酸盐标准溶液，定容，摇匀，加标浓度分别为溴酸盐 8 μg/L、25 μg/L、50 μg/L，氯酸盐 40 μg/L、125 μg/L、250 μg/L。

4.2.1.2.4.3 每个浓度平行配制 6 份，测定结果分别计算平均值、相对标准偏差和加标回收率。

4.2.2 方法验证过程

筛选有资质的验证单位，向验证单位提供方法草案、验证方案、标准溶液和验证报告格式。验证单位按照验证方案准备实验用品，在规定时间内完成验证实验并反馈验证结果报告。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。

4.2.3 方法验证结论

4.2.3.1 检出限和测定下限

6家实验室溴酸盐、氯酸盐的方法检出限和测定下限见表25和表26。取6家实验室的最大值作为方法检出限与测定下限。

表25 方法验证的方法检出限(μg/L)

序号	化合物	实验室 1	实验室 2	实验室 3	实验室 4	实验室 5	实验室 6	最终值
1	溴酸盐	0.6	1	0.6	0.3	0.07	0.5	1
2	氯酸盐	2	2	0.7	0.3	0.7	2	2

表26 方法验证的测定下限(μg/L)

序号	化合物	实验室 1	实验室 2	实验室 3	实验室 4	实验室 5	实验室 6	最终值
1	溴酸盐	3	4	3	3	0.3	2	4
2	氯酸盐	8	8	3	3	3	8	8

结论：6家实验室测定方法检出限的最大值为溴酸盐1 μg/L，氯酸盐 2 μg/L。最终测定下限为溴酸盐4 μg/L，氯酸盐8 μg/L。

4.2.3.2 精密度与准确度

表27 空白加标精密度测试汇总表（溴酸盐）

实验室号	浓度(8 μg/L)			浓度(40 μg/L)			浓度(72 μg/L)		
	$\bar{x}_i$ (μg/L)	S_i (μg/L)	RSD_i (%)	$\bar{x}_i$ (μg/L)	S_i (μg/L)	RSD_i (%)	$\bar{x}_i$ (μg/L)	S_i (μg/L)	RSD_i (%)
1	8.0	0.34	4.3	40.5	0.45	1.1	73.2	0.29	0.40
2	8.1	0.26	3.2	40.8	0.86	2.1	73.3	0.48	0.66
3	7.5	0.075	1.0	41.0	0.37	0.91	73.4	0.62	0.85
4	7.9	0.041	0.52	37.6	0.13	0.34	71.7	0.42	0.59
5	8.3	0.052	0.62	39.7	0.12	0.31	72.9	0.31	0.43
6	7.5	0.10	1.5	38.5	0.36	0.93	69.5	0.39	0.56
$\bar{x}$	7.9			39.7			72.3		
S'	0.33			1.4			1.5		
RSD' (%)	4.2			3.5			2.1		
重复性限 r	0.52			1.3			1.2		
再现性限 R	1.0			4.1			4.4		

结论：6家实验室分别对配制浓度为8 μg/L、40 μg/L、72 μg/L的溴酸盐标准样品进行测定，基体为纯水，实验室内相对标准偏差范围分别为：0.52%~4.3%、0.31%~2.1%、0.40%~0.85%，实验室间相对标准偏差为：2.1%~4.2%，重复性限为：0.52 μg/L~1.3 μg/L，再现性限为：1.0 μg/L~4.4 μg/L。

表28 空白加标精密度测试汇总表（氯酸盐）

实验室号	浓度 (40 µg/L)			浓度 (200 µg/L)			浓度 (360 µg/L)		
	$\bar{x}_i$ (µg/L)	S_i (µg/L)	RSD_i (%)	$\bar{x}_i$ (µg/L)	S_i (µg/L)	RSD_i (%)	$\bar{x}_i$ (µg/L)	S_i (µg/L)	RSD_i (%)
1	39.3	1.5	3.9	198.8	0.67	0.33	360.9	2.1	0.57
2	41.6	0.79	1.9	204.9	0.39	0.19	374.3	2.5	0.66
3	38.7	0.33	0.84	208.5	0.32	0.15	367.6	2.1	0.57
4	40.1	0.26	0.65	184.4	0.47	0.25	358.2	1.5	0.42
5	40.0	0.16	0.40	195.5	0.69	0.35	365.8	0.57	0.16
6	37.9	0.65	1.8	194.0	2.2	1.1	344.1	3.2	0.93
$\bar{x}$	39.6			197.7			361.8		
S'	1.3			8.5			10		
RSD' (%)	3.3			4.3			2.8		
重复性限 r	2.1			2.9			6.0		
再现性限 R	4.1			24			29		

结论：6家实验室分别对配制浓度为40 µg/L、200 µg/L、360 µg/L的氯酸盐标准样品进行测定，基体为纯水，实验室内相对标准偏差范围分别为：0.40%~3.9%、0.15%~1.1%、0.16%~0.93%、实验室间相对标准偏差为：2.8%~4.3%，重复性限为：2.1 µg/L~6.0 µg/L，再现性限为：4.1 µg/L~29 µg/L。

表29 次氯酸钠加标精密度测试汇总表（溴酸盐）

实验室号	加标 (8 µg/L)			加标 (25 µg/L)			加标 (50 µg/L)		
	$\bar{x}_i$ (µg/L)	S_i (µg/L)	RSD_i (%)	$\bar{x}_i$ (µg/L)	S_i (µg/L)	RSD_i (%)	$\bar{x}_i$ (µg/L)	S_i (µg/L)	RSD_i (%)
1	8.5	0.77	9.0	26.4	0.32	1.2	51.5	1.1	2.2
2	8.2	0.57	7.0	25.2	0.43	1.7	48.2	0.86	1.8
3	8.6	0.37	4.3	26.4	0.31	1.2	51.8	0.52	1.0
4	8.5	0.48	5.7	26.0	0.23	0.89	54.1	0.31	0.57
5	7.1	0.55	7.8	22.9	1.0	4.4	48.3	0.58	1.2
6	8.0	0.11	1.4	24.0	0.69	2.9	48.6	1.1	2.3
$\bar{x}$	8.2			25.2			50.4		
S'	0.56			1.4			2.4		
RSD' (%)	6.8			5.6			4.8		
重复性限 r	1.4			1.6			2.2		
再现性限 R	2.1			4.3			7.1		

结论：6家实验室分别对次氯酸钠进行溴酸盐加标测定，加标浓度为8 $\mu\text{g/L}$ 、25 $\mu\text{g/L}$ 、50 $\mu\text{g/L}$ ，实验室内相对标准偏差范围分别为：1.4%~9.0%、0.89%~4.4%、0.57%~2.3%；实验室间相对标准偏差为：4.8%~6.8%，重复性限为：1.4 $\mu\text{g/L}$ ~2.2 $\mu\text{g/L}$ ，再现性限为：2.1 $\mu\text{g/L}$ ~7.1 $\mu\text{g/L}$ 。

表30 次氯酸钠加标精密度测试汇总表（氯酸盐）

实验室号	加标(40 $\mu\text{g/L}$)			加标(125 $\mu\text{g/L}$)			加标(250 $\mu\text{g/L}$)		
	$\bar{x}_i$ ($\mu\text{g/L}$)	S_i ($\mu\text{g/L}$)	RSD_i (%)	$\bar{x}_i$ ($\mu\text{g/L}$)	S_i ($\mu\text{g/L}$)	RSD_i (%)	$\bar{x}_i$ ($\mu\text{g/L}$)	S_i ($\mu\text{g/L}$)	RSD_i (%)
1	38.6	2.3	6.0	127.4	1.5	1.2	251.2	2.4	0.97
2	39.9	2.1	5.4	119.0	1.8	1.5	235.2	2.0	0.83
3	40.6	1.8	4.4	125.4	2.2	1.7	251.9	1.6	0.63
4	40.2	0.95	2.4	127.2	1.4	1.1	264.4	0.94	0.35
5	35.9	1.8	5.0	122.7	6.2	5.1	246.4	2.4	0.98
6	41.5	0.62	1.5	124.7	1.2	0.94	246.4	1.2	0.48
$\bar{\bar{x}}$	39.5			124.4			249.3		
S'	2.0			3.2			9.5		
RSD' (%)	5.1			2.6			3.8		
重复性限 r	4.8			8.3			5.2		
再现性限 R	7.1			12			27		

结论：6家实验室分别对次氯酸钠进行氯酸盐加标测定，加标浓度为40 $\mu\text{g/L}$ 、125 $\mu\text{g/L}$ 、250 $\mu\text{g/L}$ ，实验室内相对标准偏差范围分别为：1.5%~6.0%、0.94%~5.1%、0.35%~0.98%；实验室间相对标准偏差为：2.6%~5.1%，重复性限为：4.8 $\mu\text{g/L}$ ~8.3 $\mu\text{g/L}$ ，再现性限为：7.1 $\mu\text{g/L}$ ~27 $\mu\text{g/L}$ 。

表31 标准物质测试数据汇总表（溴酸盐）

实验室号	浓度(8 $\mu\text{g/L}$)		浓度(40 $\mu\text{g/L}$)		浓度(72 $\mu\text{g/L}$)	
	$\bar{x}_i$	RE_i (%)	$\bar{x}_i$	RE_i (%)	$\bar{x}_i$	RE_i (%)
1	8.0	0.0	40.5	1.2	73.2	1.7
2	8.1	1.2	40.8	2.0	73.3	1.8
3	7.5	6.2	41.0	2.5	73.4	1.9
4	7.9	1.2	37.6	6.0	71.7	0.42
5	8.3	3.8	39.7	0.75	72.9	1.2
6	7.5	6.2	38.5	3.8	69.5	3.5
$\overline{RE}$ (%)	3.1		2.7		1.8	
$S_{\overline{RE}}$ (%)	2.7		1.9		1.0	

结论：6家实验室分别对配制浓度为8 $\mu\text{g/L}$ 、40 $\mu\text{g/L}$ 、72 $\mu\text{g/L}$ 的溴酸盐标准样品进行测定，相对误差范围分别为：0.0%~6.2%、0.75%~6.0%、0.42%~3.5%；相对误差最终值分别为：(3.1 $\pm$ 5.4)%、(2.7 $\pm$ 3.8)%、(1.8 $\pm$ 2.0)%。

表32 标准物质测试数据汇总表（氯酸盐）

实验室号	浓度 (40 $\mu\text{g/L}$)		浓度 (200 $\mu\text{g/L}$)		浓度 (360 $\mu\text{g/L}$)	
	$\bar{x}_i$	$\text{RE}_i (\%)$	$\bar{x}_i$	$\bar{x}_i$	$\text{RE}_i (\%)$	$\bar{x}_i$
1	39.3	1.8	198.8	0.60	360.9	0.25
2	41.6	4.0	204.9	2.4	374.3	4.0
3	38.7	3.2	208.5	4.2	367.6	2.1
4	40.1	0.25	184.4	7.8	358.2	0.050
5	40.0	0.0	195.5	2.2	365.8	1.6
6	37.9	5.2	194.0	3.0	344.1	4.4
$\overline{\text{RE}} (\%)$	2.4		3.4		2.1	
$S_{\overline{\text{RE}}} (\%)$	2.1		2.5		1.8	

结论：6家实验室分别对配制浓度为40 $\mu\text{g/L}$ 、200 $\mu\text{g/L}$ 、360 $\mu\text{g/L}$ 的氯酸盐标准样品进行测定，相对误差范围分别为：0.0%~5.2%、0.60%~7.8%、0.050%~4.4%；相对误差最终值分别为：(2.4 $\pm$ 4.2)%、(3.4 $\pm$ 5.0)%、(2.1 $\pm$ 3.6)%。

表33 次氯酸钠加标测试数据汇总表（溴酸盐）

实验室号	加标 (8 $\mu\text{g/L}$)	加标 (25 $\mu\text{g/L}$)	加标 (50 $\mu\text{g/L}$)
	$P_i (\%)$	$P_i (\%)$	$P_i (\%)$
1	105	106	103
2	102	101	96.6
3	109	106	105
4	105	104	108
5	88.8	91.6	96.8
6	100	96.1	97.2
$\bar{p} \%$	102	101	101
S_p	7.0	5.8	4.9
$\bar{p} \% \pm 2S_p$	102 $\pm$ 14.0	101 $\pm$ 11.6	101 $\pm$ 9.8

结论：6家实验室分别对次氯酸钠进行溴酸盐加标测定，加标浓度为8 $\mu\text{g/L}$ 、25 $\mu\text{g/L}$ 、50 $\mu\text{g/L}$ ，加标回收率分别为：88.8%~109%、91.6%~106%、96.6%~108%，加标回收率最终值分别为：(102 $\pm$ 14.0)%、(101 $\pm$ 11.6)%、(101 $\pm$ 9.8)%。

表34 次氯酸钠加标测试数据汇总表（氯酸盐）

实验室号	加标 (40 $\mu\text{g/L}$)	加标 (125 $\mu\text{g/L}$)	加标 (250 $\mu\text{g/L}$)
	P_i (%)	P_i (%)	P_i (%)
1	96.5	102	100
2	99.8	95.2	94.1
3	102	100	101
4	100	102	106
5	89.8	98.2	98.6
6	104	99.7	98.6
$\bar{p}\%$	98.7	99.5	99.7
S_p	5.0	2.6	3.9
$\bar{p}\% \pm 2S_p$	98.7 ± 10.0	99.5 ± 5.2	99.7 ± 7.8

结论：6家实验室分别对次氯酸钠进行溴酸盐加标测定，加标浓度为80 $\mu\text{g/L}$ 、125 $\mu\text{g/L}$ 、250 $\mu\text{g/L}$ ，加标回收率分别为：89.8%~104%、95.2%~102%、94.1%~106%，加标回收率最终值分别为： $(98.7 \pm 10.0)\%$ 、 $(99.5 \pm 5.2)\%$ 、 $(99.7 \pm 7.8)\%$ 。

4.2.3.3 验证数据的取舍

4.2.3.3.1 检出限：由于不同品牌、不同型号离子色谱灵敏度会有差异，本标准在进行方法验证时，尽可能选择了覆盖市场的不同品牌仪器，包括赛默飞、万通，获得的数据能够全面反映各种品牌型号仪器的检出限水平。

4.2.3.3.2 以本方法确定的4倍检出限为目标物的测定下限。

4.2.3.3.3 编制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。

4.2.3.4 方法验证结论

4.2.3.4.1 检出限

6家实验室验证结果表明，当取样量为500 μL ，溴酸盐的检出限为1 $\mu\text{g/L}$ ，测定下限为4 $\mu\text{g/L}$ ；氯酸盐的检出限为2 $\mu\text{g/L}$ ，测定下限为8 $\mu\text{g/L}$ 。

4.2.3.4.2 精密度

4.2.3.4.2.1 6家实验室分别对配制浓度为8 $\mu\text{g/L}$ 、40 $\mu\text{g/L}$ 、72 $\mu\text{g/L}$ 的溴酸盐标准样品进行测定，基体为纯水，实验室内相对标准偏差范围分别为：0.52%~4.3%、0.31%~2.1%、0.40%~0.85%，实验室间相对标准偏差为：2.1%~4.2%，重复性限为：0.52 $\mu\text{g/L}$ ~1.3 $\mu\text{g/L}$ ，再现性限为：1.0 $\mu\text{g/L}$ ~4.4 $\mu\text{g/L}$ 。

4.2.3.4.2.2 6家实验室分别对配制浓度为40 $\mu\text{g/L}$ 、200 $\mu\text{g/L}$ 、360 $\mu\text{g/L}$ 的氯酸盐标准样品进行测定，基体为纯水，实验室内相对标准偏差范围分别为：0.40%~3.9%、0.15%~1.1%、0.16%~0.93%、实验室间相对标准偏差为：2.8%~4.3%，重复性限为：2.1 $\mu\text{g/L}$ ~6.0 $\mu\text{g/L}$ ，再现性限为：4.1 $\mu\text{g/L}$ ~29 $\mu\text{g/L}$ 。

4.2.3.4.2.3 6家实验室分别对次氯酸钠进行溴酸盐加标测定，加标浓度为8 μg/L、25g/L、50 μg/L，实验室内相对标准偏差范围分别为：1.4%~9.0%、0.89%~4.4%、0.57%~2.3%；实验室间相对标准偏差为：4.8%~6.8%，重复性限为：1.4 μg/L~2.2 μg/L，再现性限为：2.1 μg/L~7.1 μg/L。

4.2.3.4.2.4 6家实验室分别对次氯酸钠进行氯酸盐加标测定，加标浓度为40 μg/L、125 μg/L、250 μg/L，实验室内相对标准偏差范围分别为：1.5%~6.0%、0.94%~5.1%、0.35%~0.98%；实验室间相对标准偏差为：2.6%~5.1%，重复性限为：4.8 μg/L~8.3 μg/L，再现性限为：7.1 μg/L~27 μg/L。

4.2.3.4.3 准确度

4.2.3.4.3.1 6家实验室分别对配制浓度为8 μg/L、40 μg/L、72 μg/L的溴酸盐标准样品进行测定，相对误差范围分别为：0.0%~6.2%、0.75%~6.0%、0.42%~3.5%；相对误差最终值分别为：(3.1±5.4)%、(2.7±3.8)%、(1.8±2.0)%。

4.2.3.4.3.2 6家实验室分别对配制浓度为40 μg/L、200 μg/L、360 μg/L的氯酸盐标准样品进行测定，相对误差范围分别为：0.0%~5.2%、0.60%~7.8%、0.050%~4.4%；相对误差最终值分别为：(2.4±4.2)%、(3.4±5.0)%、(2.1±3.6)%。

4.2.3.4.3.3 4.2.3.4.3.3 6家实验室分别对次氯酸钠进行溴酸盐加标测定，加标浓度为8 μg/L、25 μg/L、50 μg/L，加标回收率分别为：88.8%~109%、91.6%~106%、96.6%~108%，加标回收率最终值分别为：(102±14.0)%、(101±11.6)%、(101±9.8)%。

4.2.3.4.3.4 6家实验室分别对次氯酸钠进行氯酸盐加标测定，加标浓度为80 μg/L、125 μg/L、250 μg/L，加标回收率分别为：89.8%~104%、95.2%~102%、94.1%~106%，加标回收率最终值分别为：(98.7±10.0)%、(99.5±5.2)%、(99.7±7.8)%。

方法验证报告

方法名称：次氯酸钠 溴酸盐、氯酸盐的测定 离子色谱法

主编单位：昆山市自来水集团有限公司、昆山市疾病预防控制中心、
江苏中法水务股份有限公司、江苏长江水务股份有限公司、
泰州市水务有限公司、常州通用自来水有限公司

验证单位：昆山市供排水水质检测中心有限公司、昆山市疾病预防控制中心、
江苏中法水务股份有限公司、江苏长江水务股份有限公司、
泰州市水务有限公司、常州通用自来水有限公司、
太仓市碧源检测技术有限公司、苏州衍达检测有限公司、
连云港市水质检测中心有限责任公司、宿迁市民信水质检测有限公
司

项目负责人：戴鸣

报告编写人：郁文

通 讯 地 址：昆山市城北西路第三水厂

联 系 电 话：0512-57855023

报 告 日 期：2022 年 11 月 20 日

A.1 离子色谱法-氢氧根系统淋洗液

A.1.1 原始测试数据

A.1.1.1 实验室基本情况

按照《环境监测 分析方法标准制修订技术导则》（HJ 168-2020）的规定，组织6家有丰富分析测试经验的实验室进行对《次氯酸钠 溴酸盐、氯酸盐的测定 离子色谱法》进行方法验证，其中实验室1为江苏中法水务股份有限公司水质监测中心，实验室2为江苏省城市供水水质监测网常州监测站，实验室3为昆山市供排水水质监测中心有限公司，实验室4为昆山市疾病预防控制中心，实验室5为太仓市碧源检测技术有限公司，实验室6为苏州衍达检测有限公司。

附表1 参加验证人员情况登记表

人员	性别	年龄	职称	所学专业	分析工作年限
仲元恺	男	40	工程师	化学工艺	14 年
徐 敏	女	48	工程师	化学	28 年
邹 茹	女	44	工程师	环境工程	22 年
蒋晓晨	男	33	工程师	化学工程与工艺	10 年
费琪琪	女	28	—	分析化学	3 年
梁晓军	男	38	副主任医师	环境卫生	11 年
张宏斌	男	54	主任技师	卫生检验	30 年
张朱斌	男	36	助理工程师	制药工程	11 年
徐惠娟	女	39	工程师	环境工程	18 年

附表2 使用仪器情况登记表

序号	单位	仪器名称	仪器型号	性能状况
1	江苏中法水务股份有限公司水质监测中心	离子色谱仪	戴安 ICS2000	正常
2	江苏省城市供水水质监测网常州监测站	离子色谱仪	戴安 ICS2000	正常
3	昆山市供排水水质监测中心有限公司	离子色谱仪	赛默飞 Integrion	正常
4	昆山市疾病预防控制中心	离子色谱仪	赛默飞 Integrion	正常
5	太仓市碧源检测技术有限公司	离子色谱仪	赛默飞 Integrion	正常
6	苏州衍达检测有限公司	离子色谱仪	赛默飞 Aquion FRIC	正常

附表 3 使用试剂及溶液登记表

序号	单位	名称	生产厂家/规格	备注
1	江苏中法水务股份有限公司	溴酸盐、氯酸盐	农业部环境保护科研监测所 环境环保部标准样品研究所	—
2	江苏省城市供水水质监测网 常州监测站	溴酸盐、氯酸盐	农业部环境保护科研监测所 环境环保部标准样品研究所	—
3	昆山市供排水水质监测中心 有限公司	溴酸盐、氯酸盐	农业部环境保护科研监测所 环境环保部标准样品研究所	—
4	昆山市疾病预防控制中心	溴酸盐、氯酸盐	农业部环境保护科研监测所 环境环保部标准样品研究所	—
5	太仓市碧源检测技术有限公司	溴酸盐、氯酸盐	坛墨质检标准物质中心	—
6	苏州衍达检测有限公司	溴酸盐、氯酸盐	农业部环境保护科研监测所 环境环保部标准样品研究所	—

A. 1. 1. 2 方法检出限、测定下限测试数据

按照 HJ 168-2020 的检出限确定方法, 对 6 家实验室测定《次氯酸钠 溴酸盐、氯酸盐的测定 离子色谱法》中目标化合物的检出限和测定下限数据进行汇总, 见附表 4。

附表 4 方法检出限、测定下限测试数据

验证单位	实验室 1	实验室 2	实验室 3	实验室 4	实验室 5	实验室 6
目标化合物	溴酸盐					
平行 1	0.61	1.1	0.23	0.46	1.0	0.54
平行 2	0.56	1.0	0.22	0.43	0.92	0.45
平行 3	0.59	0.94	0.21	0.39	0.94	0.53
平行 4	0.64	1.1	0.22	0.39	1.1	0.51
平行 5	0.68	1.1	0.21	0.38	0.95	0.57
平行 6	0.64	1.1	0.22	0.37	0.98	0.56
平行 7	0.68	0.95	0.26	0.37	1.1	0.52
平均值 $\bar{x}$ (μg/L)	0.63	1.0	0.22	0.40	1.0	0.53
标准偏差 S (ng/L)	0.045	0.075	0.017	0.034	0.074	0.039
t 值	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143
检出限 (ng/L)	0.2	0.3	0.06	0.2	0.3	0.3
测定下限 (ng/L)	0.8	2	0.3	0.8	2	2
目标化合物	氯酸盐					
平行 1	0.43	1.1	0.34	0.46	1.1	0.49

平行 2	0.55	1.0	0.41	0.38	1.1	0.42
平行 3	0.53	0.94	0.39	0.43	1.1	0.45
平行 4	0.47	0.94	0.40	0.46	1.1	0.48
平行 5	0.51	1.1	0.37	0.43	1.1	0.51
平行 6	0.56	1.1	0.37	0.42	0.95	0.53
平行 7	0.45	1.1	0.46	0.43	0.93	0.53
平均值 $\bar{x}$ ($\mu\text{g/L}$)	0.50	1.0	0.39	0.43	1.1	0.49
标准偏差 S(ng/L)	0.051	0.077	0.038	0.027	0.078	0.041
t 值	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143
检出限 (ng/L)	0.2	0.3	0.2	0.1	0.3	0.4
测定下限 (ng/L)	0.8	2	0.8	0.4	2	2

A.1.1.3 精密度和准确度测试数据

准备目标化合物含量为不同浓度加标样品进行精密度测定,6家实验室测试原始数据分别见附表5~附表14。

附表 5 实验室 1 精密度和准确度测试数据

溴酸盐						
平行样品编号	测试结果(μg/L)					
	标准样品			次氯酸钠样品		
	1	2	3	1	2	3
1	4.2	21.1	34.3	6.6	16.4	22.7
2	4.3	21.5	35.0	9.7	16.2	23.9
3	4.2	20.1	37.0	7.7	16.9	22.8
4	4.0	19.5	36.3	8.5	16.4	21.9
5	4.1	18.9	34.0	6.2	16.1	20.0
6	3.9	20.5	36.8	7.3	17.0	22.2
平均值 $\bar{y}-\bar{x}$ (μg/L)	4.1	20.3	35.6	7.7	16.5	22.2
基体浓度 (μg/L)	未检出	未检出	未检出	14.9	14.9	14.8
标准样品浓度 (μg/L)	4	20	36	8	15	20
标准偏差 S (μg/L)	0.15	0.98	1.3	1.3	0.37	1.3
相对标准偏差 RSD(%)	3.6	4.8	3.7	17	2.2	5.8
加标回收率 (%)	102	98.5	98.9	96.2	110	111

氯酸盐						
平行样品编号	测试结果(μg/L)					
	标准样品			次氯酸钠样品		
	1	2	3	1	2	3
1	42.3	206.0	398.0	78.9	148.3	201.7
2	42.2	209.0	404.0	78.7	150.0	200.8
3	41.5	211.0	388.0	80.5	133.8	209.5
4	40.2	205.0	478.0	75.7	155.9	205.0
5	40.5	200.0	390.0	78.3	148.7	206.2
6	39.2	204.0	405.0	68.0	149.7	204.9
平均值 $\bar{y}-\bar{x}$ (μg/L)	41.0	205.8	410.5	76.7	147.7	204.7
基体浓度 (μg/L)	未检出	未检出	未检出	77.8	77.9	77.1
标准样品浓度 (μg/L)	40	200	360	80	150	200
标准偏差 S (μg/L)	1.2	3.9	34	4.5	7.4	3.2
相对标准偏差 RSD(%)	3.0	1.9	8.2	5.9	5.0	1.5
加标回收率 (%)	102	103	114	95.8	98.4	102

附表 6 实验室 2 精密度和准确度测试数据

溴酸盐						
平行样品编号	测试结果(μg/L)					
	标准样品			次氯酸钠样品		
	1	2	3	1	2	3
1	4.1	19.8	35.9	8.1	15.0	19.5
2	4.1	19.7	36.4	8.1	14.8	19.4
3	4.1	20.2	36.2	8.3	14.9	19.6
4	4.1	19.7	36.2	8.0	14.8	19.5
5	4.0	19.9	35.8	7.9	14.9	19.7
6	4.2	20.0	36.2	8.1	14.9	19.4
平均值 $\bar{y}-\bar{x}$ (μg/L)	4.1	19.9	36.1	8.0	14.9	19.5
基体浓度 (μg/L)	未检出	未检出	未检出	13.6	13.9	14.0
标准样品浓度 (μg/L)	4	20	36	8	15	20
标准偏差 S (μg/L)	0.063	0.19	0.22	0.13	0.075	0.12
相对标准偏差 RSD(%)	1.5	0.98	0.62	1.6	0.51	0.60
加标回收率 (%)	102	99.5	100	100	99.3	98.0

氯酸盐						
平行样品编号	测试结果(μg/L)					
	标准样品			次氯酸钠样品		
	1	2	3	1	2	3
1	39.0	200.2	361.0	81.1	147.9	198.4
2	38.9	199.7	359.5	80.6	147.3	197.6
3	39.3	199.5	360.2	81.4	150.0	198.5
4	39.1	199.8	360.8	81.1	149.1	197.5
5	38.9	200.2	361.7	81.4	150.3	198.8
6	38.9	200.4	360.3	81.0	149.4	198.2
平均值 $\bar{y}-\bar{x}$ (μg/L)	39.0	200.0	360.6	81.1	149.0	198.1
基体浓度 (μg/L)	未检出	未检出	未检出	85.3	90.4	91.7
标准样品浓度 (μg/L)	40	200	360	80	150	200
标准偏差 S (μg/L)	0.16	0.35	0.76	0.30	1.2	0.52
相对标准偏差 RSD(%)	0.41	0.18	0.21	0.37	0.79	0.26
加标回收率 (%)	97.5	100	100	101	99.3	99.0

附表 7 实验室 3 精密度和准确度测试数据

溴酸盐						
平行样品编号	测试结果(μg/L)					
	标准样品			次氯酸钠样品		
	1	2	3	1	2	3
1	3.9	19.6	37.5	8.6	16.3	22.5
2	3.9	19.5	37.5	9.1	16.4	22.6
3	3.9	19.7	37.5	9.2	16.8	22.6
4	3.9	19.7	37.6	9.4	16.7	22.6
5	3.9	19.8	37.7	9.3	16.6	22.9
6	3.9	19.7	37.8	9.6	16.5	22.4
平均值 $\bar{y}-\bar{x}$ (μg/L)	3.9	19.7	37.6	9.2	16.5	22.6
基体浓度 (μg/L)	未检出	未检出	未检出	15.1	15.2	15.4
标准样品浓度 (μg/L)	4	20	36	8	15	20
标准偏差 S (μg/L)	0.0	0.10	0.13	0.34	0.19	0.17
相对标准偏差 RSD(%)	0.0	0.53	0.34	3.7	1.1	0.74
加标回收率 (%)	97.5	98.5	104	115	110	113

氯酸盐						
平行样品编号	测试结果(μg/L)					
	标准样品			次氯酸钠样品		
	1	2	3	1	2	3
1	37.9	198.0	363.6	75.9	153.5	203.9
2	37.7	197.4	364.3	82.0	146.5	202.7
3	37.8	198.4	363.2	81.9	154.8	199.7
4	37.6	198.0	364.6	84.8	154.1	204.3
5	38.0	197.7	365.1	79.4	152.3	203.6
6	38.0	197.3	364.8	83.3	151.4	196.8
平均值 $\bar{y}-\bar{x}$ (μg/L)	37.8	197.8	364.3	81.2	152.1	201.8
基体浓度 (μg/L)	未检出	未检出	未检出	79.6	80.8	82.7
标准样品浓度 (μg/L)	40	200	360	80	150	200
标准偏差 S (μg/L)	0.16	0.41	0.73	3.2	3.0	3.0
相对标准偏差 RSD(%)	0.43	0.21	0.20	3.9	2.0	1.5
加标回收率 (%)	94.5	98.9	101	102	101	101

附表 8 实验室 4 精密度和准确度测试数据

溴酸盐						
平行样品编号	测试结果(μg/L)					
	标准样品			次氯酸钠样品		
	1	2	3	1	2	3
1	3.8	18.7	35.2	8.3	15.5	20.7
2	3.8	18.9	35.2	7.9	15.7	21.6
3	3.7	18.7	35.5	8.5	15.8	21.2
4	3.7	18.6	35.2	8.1	15.5	20.5
5	3.6	18.7	35.3	6.6	15.6	19.8
6	3.6	18.6	35.3	7.3	15.5	19.1
平均值 $\bar{y}-\bar{x}$ (μg/L)	3.7	18.7	35.3	7.8	15.6	20.5
基体浓度 (μg/L)	未检出	未检出	未检出	14.8	14.7	14.6
标准样品浓度 (μg/L)	4	20	36	8	15	20
标准偏差 S (μg/L)	0.089	0.11	0.12	0.71	0.13	0.92
相对标准偏差 RSD(%)	2.4	0.59	0.33	9.1	0.81	4.5
加标回收率 (%)	92.5	93.5	98.1	97.5	104	102

氯酸盐						
平行样品编号	测试结果(μg/L)					
	标准样品			次氯酸钠样品		
	1	2	3	1	2	3
1	37.9	199.3	359.8	81.8	154.2	199.6
2	38.3	200.3	359.4	80.1	152.0	203.0
3	37.8	198.3	363.4	81.5	157.3	199.7
4	38.2	197.5	359.6	79.2	155.9	197.2
5	38.0	197.6	362.4	83.2	156.7	198.8
6	37.8	199.4	362.5	80.6	154.9	197.0
平均值 $\bar{y}-\bar{x}$ (μg/L)	38.0	198.7	361.2	81	155.2	199.3
基体浓度 (μg/L)	未检出	未检出	未检出	88.4	86.9	90.2
标准样品浓度 (μg/L)	40	200	360	80	150	200
标准偏差 S (μg/L)	0.21	1.1	1.8	1.4	1.9	2.2
相对标准偏差 RSD(%)	0.55	0.56	0.49	1.7	1.2	1.1
加标回收率 (%)	95.0	99.4	100	101	103	99.6

附表 9 实验室 5 精密度和准确度测试数据

溴酸盐						
平行样品编号	测试结果(μg/L)					
	标准样品			次氯酸钠样品		
	1	2	3	1	2	3
1	4.3	19.0	35.0	7.6	15.1	18.2
2	4.3	19.0	35.0	7.5	14.9	17.7
3	4.1	18.8	35.0	7.0	14.6	17.1
4	4.2	18.9	34.8	7.3	14.5	16.9
5	4.2	18.7	34.8	7.3	15.2	16.7
6	4.1	18.7	34.7	7.5	15.1	17.0
平均值 $\bar{y}-\bar{x}$ (μg/L)	4.2	18.9	34.9	7.4	14.8	17.3
基体浓度 (μg/L)	未检出	未检出	未检出	13.5	13.2	12.8
标准样品浓度 (μg/L)	4	20	36	8	15	20
标准偏差 S (μg/L)	0.089	0.14	0.13	0.22	0.29	0.57
相对标准偏差 RSD(%)	2.1	0.73	0.38	2.9	1.9	3.3
加标回收率 (%)	105	94.5	96.9	92.5	98.7	86.5

氯酸盐						
平行样品编号	测试结果(μg/L)					
	标准样品			次氯酸钠样品		
	1	2	3	1	2	3
1	40.4	199.1	362.7	79.6	149.3	196.2
2	40.0	198.8	362.1	77.2	150.5	195.0
3	39.9	198.6	362.7	75.5	150.9	194.5
4	39.8	198.3	362.4	76.3	149.9	193.4
5	39.7	198.0	362.5	77.0	153.3	193.3
6	39.6	198.2	362.4	78.4	150.1	193.3
平均值 $\bar{y}-\bar{x}$ (μg/L)	39.9	198.5	362.5	77.3	150.7	194.3
基体浓度 (μg/L)	未检出	未检出	未检出	85.4	81.0	79.2
标准样品浓度 (μg/L)	40	200	360	80	150	200
标准偏差 S (μg/L)	0.28	0.41	0.23	1.5	1.4	1.2
相对标准偏差 RSD(%)	0.71	0.21	0.062	2.9	4.6	4.6
加标回收率 (%)	99.8	99.2	101	96.6	100	97.2

附表 10 实验室 6 精密度和准确度测试数据

溴酸盐						
平行样品编号	测试结果(μg/L)					
	标准样品			次氯酸钠样品		
	1	2	3	1	2	3
1	4.4	21.8	37.7	8.2	14.3	19.0
2	4.5	21.4	37.7	8.5	14.9	19.4
3	4.4	21.4	37.9	8.8	15.3	17.6
4	4.3	21.8	37.7	8.4	15.4	19.3
5	4.3	21.2	37.7	8.4	14.4	17.6
6	4.4	21.0	37.5	8.3	14.8	18.8
平均值 $\bar{y}-\bar{x}$ (μg/L)	4.4	21.4	37.7	8.5	14.9	18.6
基体浓度(μg/L)	未检出	未检出	未检出	11.0	11.7	12.4
标准样品浓度(μg/L)	4	20	36	8	15	20
标准偏差 S(μg/L)	0.075	0.32	0.13	0.21	0.45	0.82
相对标准偏差 RSD(%)	1.7	1.5	0.34	2.4	3.0	4.4
加标回收率(%)	110	107	105	106	99.3	93.0

氯酸盐						
平行样品编号	测试结果(μg/L)					
	标准样品			次氯酸钠样品		
	1	2	3	1	2	3
1	40.3	196.6	363.6	72.9	138.4	187.3
2	40.0	196.3	362.8	78.1	139.3	188.5
3	39.5	197.3	363.2	81.0	149.2	199.4
4	39.7	196.3	363.5	78.5	145.8	193.9
5	40.7	196.1	363.9	80.4	148.5	195.7
6	39.4	196.1	363.4	79.1	146.3	195.7
平均值 $\bar{y}-\bar{x}$ (μg/L)	39.9	196.4	363.4	78.3	144.6	193.4
基体浓度(μg/L)	未检出	未检出	未检出	82.3	84.7	85.6
标准样品浓度(μg/L)	40	200	360	80	150	200
标准偏差 S(μg/L)	0.50	0.45	0.37	2.9	4.6	4.6
相对标准偏差 RSD(%)	1.3	0.23	0.10	3.7	3.2	2.4
加标回收率(%)	99.8	98.2	101	97.9	96.4	96.7

A. 1. 2 方法验证数据汇总

A. 1. 2. 1 方法检出限、测定下限数据汇总

当取样量为500 μL ，溴酸盐的检出限为0.3 $\mu\text{g/L}$ ，测定下限为2 $\mu\text{g/L}$ ；氯酸盐的检出限为0.4 $\mu\text{g/L}$ ，测定下限为2 $\mu\text{g/L}$ 。

A. 1. 2. 2 精密度和准确度测定数据汇总

精密度和准确度数据汇总见附表11～表14。

附表 11 实验室间精密度测试数据汇总（溴酸盐）（下表中次氯酸钠加标值已扣除本底值）

实验室 编号	标准样品 1				标准样品 2				标准样品 3			
	$\bar{x}_i$ ($\mu\text{g/L}$)	S_i ($\mu\text{g/L}$)	RSD_i (%)	P_i (%)	$\bar{x}_i$ ($\mu\text{g/L}$)	S_i ($\mu\text{g/L}$)	RSD_i (%)	P_i (%)	$\bar{x}_i$ ($\mu\text{g/L}$)	S_i ($\mu\text{g/L}$)	RSD_i (%)	P_i (%)
1	4.1	0.15	3.6	102	20.3	0.98	4.8	102	35.6	1.3	3.7	98.9
2	4.1	0.063	1.5	102	19.9	0.19	0.98	99.5	36.1	0.22	0.62	100
3	3.9	0.0	0.0	97.5	19.7	0.10	0.53	98.5	37.6	0.13	0.34	104
4	3.7	0.089	2.4	92.5	18.7	0.11	0.59	93.5	35.3	0.12	0.33	98.1
5	4.2	0.089	2.1	105	18.9	0.14	0.73	94.5	34.9	0.13	0.38	96.9
6	4.4	0.075	1.7	110	21.4	0.32	1.5	107	37.7	0.13	0.34	105
$\bar{x}$	4.1				19.8				36.2			
S	0.24				0.98				1.2			
RSD' (%)	5.9				4.9				3.3			
r	0.25				1.2				1.5			
R	0.72				3.0				3.6			
$\bar{p}\%$	102				99.2				100			
S_p	6.1				5.0				3.3			
$\bar{p}\% \pm 2S_p$	102 ± 12.2				99.2 ± 10.0				100 ± 6.6			
实验室 编号	次氯酸钠 1				次氯酸钠 2				次氯酸钠 3			
	$\bar{x}_i$ ($\mu\text{g/L}$)	S_i ($\mu\text{g/L}$)	RSD_i (%)	P_i (%)	$\bar{x}_i$ ($\mu\text{g/L}$)	S_i ($\mu\text{g/L}$)	RSD_i (%)	P_i (%)	$\bar{x}_i$ ($\mu\text{g/L}$)	S_i ($\mu\text{g/L}$)	RSD_i (%)	P_i (%)
1	7.7	1.3	17	96.2	16.5	0.37	2.2	110	22.2	1.3	5.8	111
2	8.1	0.13	1.6	100	14.9	0.075	0.51	99.3	19.5	0.12	0.60	98.0
3	9.2	0.34	3.7	115	16.6	0.19	1.1	110	22.6	0.17	0.74	113
4	7.8	0.71	9.1	97.5	15.6	0.13	0.81	104	20.5	0.92	4.5	102
5	7.4	0.22	2.9	92.5	14.9	0.29	1.9	98.7	17.3	0.57	3.3	86.5
6	8.4	0.21	2.4	106	14.8	0.45	3.0	99.3	18.6	0.82	4.4	93.0

$\bar{x}$	8.1	15.6	20.1
S	0.64	0.83	2.1
RSD' (%)	7.9	5.3	10
r	1.8	0.79	2.2
R	2.4	2.4	6.1
$\bar{p}\%$	101	104	101
S_p	8.1	5.4	10.3
$\bar{p}\% \pm 2S_p$	101 $\pm$ 16.2	104 $\pm$ 10.8	101 $\pm$ 20.6

附表 12 实验室间精密度测试数据汇总（氯酸盐）（下表中次氯酸钠加标值已扣除本底值）

实验室 编号	标准样品 1				标准样品 2				标准样品 3			
	$\bar{x}_i$ ($\mu\text{g/L}$)	S_i ($\mu\text{g/L}$)	RSD_i (%)	P_i (%)	$\bar{x}_i$ ($\mu\text{g/L}$)	S_i ($\mu\text{g/L}$)	RSD_i (%)	P_i (%)	$\bar{x}_i$ ($\mu\text{g/L}$)	S_i ($\mu\text{g/L}$)	RSD_i (%)	P_i (%)
1	41.0	1.3	3.0	102	205.8	3.9	1.9	103	410.5	34	8.2	114
2	39.0	0.16	0.41	97.5	200.0	0.35	0.18	100	360.6	0.76	0.21	100
3	37.8	0.16	0.43	94.5	197.8	0.41	0.21	98.9	364.3	0.73	0.20	101
4	38.0	0.21	0.55	95.0	198.7	1.1	0.56	99.4	361.2	1.8	0.49	100
5	39.9	0.28	0.71	99.8	198.5	0.41	0.21	99.2	362.5	0.23	0.062	101
6	39.9	0.50	1.3	99.8	196.4	0.45	0.23	98.2	363.4	0.37	0.10	101
$\bar{x}$	39.3				199.5				370.4			
S	1.2				3.3				20			
RSD' (%)	3.1				1.7				5.4			
r	1.7				4.7				39			
R	3.8				10				66			
$\bar{p}\%$	98.1				99.8				103			
S_p	3.0				1.7				5.6			
$\bar{p}\% \pm 2S_p$	98.1 $\pm$ 6.0				99.8 $\pm$ 3.4				103 $\pm$ 11.2			
实验室 编号	次氯酸钠 1				次氯酸钠 2				次氯酸钠 3			
	$\bar{x}_i$ ($\mu\text{g/L}$)	S_i ($\mu\text{g/L}$)	RSD_i (%)	P_i (%)	$\bar{x}_i$ ($\mu\text{g/L}$)	S_i ($\mu\text{g/L}$)	RSD_i (%)	P_i (%)	$\bar{x}_i$ ($\mu\text{g/L}$)	S_i ($\mu\text{g/L}$)	RSD_i (%)	P_i (%)
1	76.7	4.5	5.9	95.8	147.7	7.4	5.0	98.4	204.7	3.2	1.5	102
2	81.1	0.30	0.37	101	149.0	1.2	0.79	99.3	198.2	0.52	0.26	99.0
3	81.2	3.2	3.9	102	152.1	3.0	2.0	101	201.8	3.0	1.5	101
4	81.1	1.4	1.7	101	155.2	1.9	1.2	103	199.2	2.2	1.1	99.6

5	77.3	1.5	1.9	96.6	150.7	1.4	0.93	100	194.3	1.2	0.61	97.2
6	78.3	2.9	3.7	97.9	144.6	4.6	3.2	96.4	193.4	4.6	2.4	96.7
$\bar{x}$	79.3				149.9				198.6			
S	2.1				3.7				4.3			
RSD' (%)	2.6				2.5				2.2			
r	7.5				11				7.8			
R	9.0				14				14			
$\bar{p}\%$	99.0				99.7				99.2			
S_p	2.6				2.3				2.1			
$\bar{p}\% \pm 2S_p$	99.0 $\pm$ 5.2				99.7 $\pm$ 4.60				99.2 $\pm$ 4.2			

附表 13 实验室间准确度测试数据汇总（溴酸盐）

实验室 编号	标准样品 1		标准样品 2		标准样品 3	
	$\bar{x}_i$ (μg/L)	RE _i (%)	$\bar{x}_i$ (μg/L)	RE _i (%)	$\bar{x}_i$ (μg/L)	RE _i (%)
1	4.1	2.5	20.3	1.5	35.6	1.1
2	4.1	2.5	19.9	0.50	36.1	0.28
3	3.9	2.5	19.7	1.5	37.6	4.4
4	3.7	7.5	18.7	6.5	35.3	1.9
5	4.2	5.0	18.9	5.5	34.9	3.1
6	4.4	10	21.4	7.0	37.7	4.7
$\overline{RE}$ (%)	5.0		3.8		2.6	
$S_{\overline{RE}}$ (%)	3.2		2.9		1.8	

附表 14 实验室间准确度测试数据汇总（氯酸盐）

实验室 编号	标准样品 1		标准样品 2		标准样品 3	
	$\bar{x}_i$ (μg/L)	RE _i (%)	$\bar{x}_i$ (μg/L)	RE _i (%)	$\bar{x}_i$ (μg/L)	RE _i (%)
1	41.0	2.5	205.8	2.9	410.5	14
2	39.0	2.5	200.0	0.0	360.6	0.17
3	37.8	5.5	197.8	1.1	364.3	1.2
4	38.0	5.0	198.7	0.65	361.2	0.33
5	39.9	0.25	198.5	0.75	362.5	0.69
6	39.9	0.25	196.4	1.8	363.4	0.94
$\overline{RE}$ (%)	2.7		1.2		2.9	
$S_{\overline{RE}}$ (%)	2.2		1.0		5.5	

A.1.3 方法验证结论

A.1.3.1 检出限

6家实验室验证结果表明，当取样量为500 μL ，溴酸盐的检出限为0.3 $\mu\text{g/L}$ ，测定下限为2 $\mu\text{g/L}$ ；氯酸盐的检出限为0.4 $\mu\text{g/L}$ ，测定下限为2 $\mu\text{g/L}$ 。

A.1.3.2 精密度

A.1.3.2.1 6家实验室分别对溴酸盐浓度为4 $\mu\text{g/L}$ 、20 $\mu\text{g/L}$ 、36 $\mu\text{g/L}$ 的标准物质进行了测定，实验室内相对标准偏差范围分别为：0.0%~3.6%、0.53%~4.8%、0.33%~3.7%，实验室间相对标准偏差为：3.3%~5.9%，重复性限为：0.25 $\mu\text{g/L}$ ~1.5 $\mu\text{g/L}$ ，再现性限为：0.72 $\mu\text{g/L}$ ~3.6 $\mu\text{g/L}$ 。

A.1.3.2.2 6家实验室分别对氯酸盐浓度为40 $\mu\text{g/L}$ 、200 $\mu\text{g/L}$ 、360 $\mu\text{g/L}$ 的标准物质进行了测定，实验室内相对标准偏差范围分别为：0.41%~3.0%、0.21%~1.9%、0.10%~8.2%、实验室间相对标准偏差为：1.7%~5.4%，重复性限为：1.7 $\mu\text{g/L}$ ~39 $\mu\text{g/L}$ ，再现性限为：3.8 $\mu\text{g/L}$ ~66 $\mu\text{g/L}$ 。

A.1.3.3 准确度

A.1.3.3.1 6家实验室分别对纯水样品进行了溴酸盐加标测定，加标浓度分别为4 $\mu\text{g/L}$ 、20 $\mu\text{g/L}$ 、36 $\mu\text{g/L}$ ，加标回收率分别为92.5%~110.0%、93.5%~107%、96.9%~105%；加标回收率最终值：(102 $\pm$ 12.2)%、(99.2 $\pm$ 10.0)%、(100 $\pm$ 6.6)%。

A.1.3.3.2 6家实验室分别对纯水样品进行了氯酸盐加标测定，加标浓度分别为40 $\mu\text{g/L}$ 、200 $\mu\text{g/L}$ 、360 $\mu\text{g/L}$ ，加标回收率分别为94.5%~102%、98.2%~103%、100%~114%；加标回收率最终值：(98.1 $\pm$ 6.0)%、(99.8 $\pm$ 3.4)%、(103 $\pm$ 11.2)%。

A.1.3.3.3 6家实验室分别对次氯酸钠样品进行了溴酸盐加标测定，加标浓度分别为8 $\mu\text{g/L}$ 、15 $\mu\text{g/L}$ 、20 $\mu\text{g/L}$ ，加标回收率分别为：92.5%~115%、98.7%~110%、86.5%~113%，加标回收率最终值分别为：(101 $\pm$ 16.2)%、(104 $\pm$ 10.8)%、(101 $\pm$ 20.6)%。

A.1.3.3.4 6家实验室分别对次氯酸钠样品进行了氯酸盐加标测定，加标浓度分别为80 $\mu\text{g/L}$ 、150 $\mu\text{g/L}$ 、200 $\mu\text{g/L}$ ，加标回收率分别为：95.8%~102%、96.4%~103%、96.7%~102%，加标回收率最终值分别为：(99.0 $\pm$ 5.2)%、(99.7 $\pm$ 4.6)%、(99.2 $\pm$ 4.2)%。

A.2 离子色谱法-碳酸根系统淋洗液

A.2.1 原始测试数据

A.2.1.1 实验室基本情况

按照《环境监测 分析方法标准制修订技术导则》（HJ 168-2020）的规定，组织6家有丰富分析测试经验的实验室进行对《次氯酸钠 溴酸盐、氯酸盐的测定 离子色谱法》进行方法验证，其中实验室1为昆山市供排水水质监测中心有限公司，实验室2为昆山市疾病预防控制中心，实验室3为连云港市水质检测中心有限责任公司，实验室4为宿迁市民信水质检测有限公司，实验室5为泰州市水质检测中心，实验室6为江苏长江水务股份有限公司水质检测中心。

附表 15 参加验证人员情况登记表

人员	性别	年龄	职称	所学专业	分析工作年限
蒋晓晨	男	33	工程师	化学工程与工艺	10 年
费琪琪	女	28	—	分析化学	3 年
梁晓军	男	38	副主任医师	环境卫生	11 年
张宏斌	男	54	主任技师	卫生检验	30 年
于召强	男	37	工程师	食品科学与工程	15 年
于维章	男	32	助理工程师	给水排水工程	7 年
黄晶晶	女	33	助理工程师	环境工程	10 年
张浩浩	女	24	—	高分子材料与工程	1 年
王 瑶	女	50	工程师	工业分析	26 年
吴 滢	女	31	—	化学工程与工艺	1 年
陈卉琳	女	27	助理工程师	水质科学与技术	3 年

附表 16 使用仪器情况登记表

序号	单位	仪器名称	仪器型号	性能状况
1	昆山市供排水水质监测中心有限公司	离子色谱仪	赛默飞 ICS2100	正常
2	昆山市疾病预防控制中心	离子色谱仪	赛默飞 ICS2100	正常
3	连云港市水质检测中心有限责任公司	离子色谱仪	万通 881	正常
4	宿迁市民信水质检测有限公司	离子色谱仪	万通 930	正常
5	泰州市水质检测中心	离子色谱仪	万通 930	正常
6	江苏长江水务股份有限公司水质检测中心	离子色谱仪	万通 930	正常

附表 17 使用试剂及溶液登记表

序号	单位	名称	生产厂家/规格	备注
1	昆山市供排水水质监测中心有限公司	溴酸盐、氯酸盐	农业部环境保护科研监测所 环境环保部标准样品研究所	—
2	昆山市疾病预防控制中心	溴酸盐、氯酸盐	农业部环境保护科研监测所 环境环保部标准样品研究所	—
3	连云港市水质检测中心有限责任公司	溴酸盐、氯酸盐	农业部环境保护科研监测所 环境环保部标准样品研究所	—
4	宿迁市民信水质检测有限公司	溴酸盐、氯酸盐	农业部环境保护科研监测所 环境环保部标准样品研究所	—
5	泰州市水质检测中心	溴酸盐、氯酸盐	坛墨质检标准物质中心	—
6	江苏长江水务股份有限公司水质检测中心	溴酸盐、氯酸盐	农业部环境保护科研监测所 环境环保部标准样品研究所	—

A. 2. 1. 2 方法检出限、测定下限测试数据

按照HJ 168-2020的检出限确定方法,对6家实验室测定《次氯酸钠 溴酸盐、氯酸盐的测定 离子色谱法》中目标化合物的检出限和测定下限数据进行汇总,见附表18。

附表 18 方法检出限、测定下限测试数据

验证单位	实验室 1	实验室 2	实验室 3	实验室 4	实验室 5	实验室 6
目标化合物	溴酸盐					
平行 1	1.6	3.9	2.5	0.97	0.36	1.8
平行 2	1.7	3.7	2.6	1.1	0.38	1.6
平行 3	1.5	3.5	2.7	0.87	0.35	1.7
平行 4	1.9	4.1	2.6	0.98	0.34	1.6
平行 5	1.5	4.0	2.7	0.99	0.31	1.5
平行 6	1.9	3.4	2.9	0.90	0.35	1.7
平行 7	1.9	4.1	2.3	0.90	0.33	1.9
平均值 $\bar{x}$ (μg/L)	1.7	3.8	2.6	0.96	0.35	1.7
标准偏差 S (ng/L)	0.19	0.29	0.19	0.078	0.022	0.13
t 值	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143
检出限 (ng/L)	0.6	1	0.6	0.3	0.07	0.5
测定下限 (ng/L)	3	4	3	2	0.3	2
目标化合物	氯酸盐					
平行 1	4.6	6.9	2.4	1.0	3.0	6.9

平行 2	4.0	7.7	2.5	1.0	3.0	7.7
平行 3	4.4	6.8	2.3	1.1	3.4	6.5
平行 4	4.5	8.0	2.6	1.2	2.9	6.6
平行 5	4.6	6.3	2.2	1.1	3.0	6.7
平行 6	3.4	6.9	2.8	0.95	3.4	7.6
平行 7	4.6	7.0	2.6	1.1	3.0	7.1
平均值 $\bar{x}$ ($\mu\text{g/L}$)	4.3	7.1	2.5	1.1	3.1	7.0
标准偏差 S(ng/L)	0.45	0.58	0.20	0.085	0.21	0.48
t 值	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143
检出限 (ng/L)	2	2	0.7	0.3	0.7	2
测定下限 (ng/L)	8	8	3	2	3	8

A. 2. 1. 3 精密度和准确度测试数据

准备目标化合物含量为不同浓度加标样品进行精密度测定，6家实验室测试原始数据分别见附表19～附表24。

附表 19 实验室 1 精密度和准确度测试数据

溴酸盐						
平行样品编号	测试结果(μg/L)					
	标准样品			次氯酸钠样品		
	1	2	3	1	2	3
1	7.9	40.4	73.4	9.3	26.5	51.4
2	8.5	40.0	73.0	8.0	26.9	50.6
3	7.7	41.0	73.4	8.4	26.4	52.1
4	8.0	40.8	73.4	8.4	26.1	49.9
5	7.5	41.0	72.7	9.4	26.7	52.6
6	8.1	40.1	73.3	7.4	26.1	52.6
平均值 $\bar{y}-\bar{x}$ (μg/L)	8.0	40.5	73.2	8.4	26.4	51.5
基体浓度 (μg/L)	未检出	未检出	未检出	14.4	13.9	14.0
标准样品浓度 (μg/L)	8	40	72	8	25	50
标准偏差 S (μg/L)	0.34	0.45	0.29	0.77	0.32	1.1
相对标准偏差 RSD(%)	4.3	1.1	0.40	9.0	1.2	2.2
加标回收率 (%)	100	101	102	105	106	103

氯酸盐						
平行样品编号	测试结果(μg/L)					
	标准样品			次氯酸钠样品		
	1	2	3	1	2	3
1	41.0	199.0	359.4	39.3	125.2	254.9
2	40.7	198.2	360.7	41.7	126.7	252.0
3	39.3	199.8	359.3	34.8	128.5	252.0
4	38.8	199.1	364.4	39.9	127.5	248.9
5	36.8	198.3	359.3	37.7	127.1	251.3
6	39.0	198.1	362.1	38.2	129.6	248.1
平均值 $\bar{y}-\bar{x}$ (μg/L)	39.3	198.8	360.9	38.6	127.4	251.2
基体浓度 (μg/L)	未检出	未检出	未检出	80.5	77.0	82.4
标准样品浓度 (μg/L)	40	200	360	40	125	250
标准偏差 S (μg/L)	1.5	0.67	2.1	2.3	1.5	2.4
相对标准偏差 RSD(%)	3.9	0.33	0.57	6.0	1.2	0.97
加标回收率 (%)	98.2	99.4	100	104	99.7	98.6

附表 20 实验室 2 精密度和准确度测试数据

溴酸盐						
平行样品编号	测试结果(μg/L)					
	标准样品			次氯酸钠样品		
	1	2	3	1	2	3
1	8.3	40.1	73.6	8.2	25.4	48.9
2	8.1	40.0	72.4	8.0	25.8	47.4
3	7.6	40.7	73.8	7.5	24.5	47.0
4	8.3	40.5	73.3	8.3	25.1	49.2
5	8.1	42.2	73.4	9.2	25.3	48.3
6	8.1	41.5	73.3	7.9	25.1	48.6
平均值 $\bar{y}-\bar{x}$ (μg/L)	8.1	40.8	73.3	8.2	25.2	48.3
基体浓度 (μg/L)	未检出	未检出	未检出	14.8	14.4	14.1
标准样品浓度 (μg/L)	8	40	72	8	25	50
标准偏差 S (μg/L)	0.26	0.86	0.48	0.57	0.43	0.86
相对标准偏差 RSD(%)	3.2	2.1	0.66	7.0	1.7	1.8
加标回收率 (%)	101	102	102	102	101	96.6

氯酸盐						
平行样品编号	测试结果(μg/L)					
	标准样品			次氯酸钠样品		
	1	2	3	1	2	3
1	1	2	3	1	2	3
2	40.6	204.8	372.7	36.1	118.4	233.9
3	42.4	205.1	372.4	40.7	118.7	234.0
4	41.2	204.5	373.7	39.4	118.3	237.5
5	42.3	205.1	372.1	40.6	116.4	232.8
6	42.3	205.4	377.8	39.9	121.6	235.6
平均值 $\bar{y}-\bar{x}$ (μg/L)	41.0	204.4	377.0	42.6	120.3	237.4
基体浓度 (μg/L)	41.6	204.9	374.3	39.9	119	235.2
标准样品浓度 (μg/L)	未检出	未检出	未检出	84.2	89.0	91.4
标准偏差 S (μg/L)	40	200	360	40	125	250
相对标准偏差 RSD(%)	0.79	0.39	2.5	2.1	1.8	2.0
加标回收率 (%)	1.9	0.19	0.66	5.4	1.5	0.83

附表 21 实验室 3 精密度和准确度测试数据

溴酸盐						
平行样品编号	测试结果(μg/L)					
	标准样品			次氯酸钠样品		
	1	2	3	1	2	3
1	7.5	41.0	72.6	8.4	26.2	51.7
2	7.4	41.5	73.9	9.1	26.3	51.3
3	7.6	40.4	74.2	9.0	26.7	52.5
4	7.5	40.9	73.6	8.1	25.9	52.0
5	7.5	41.2	72.8	8.6	26.5	51.1
6	7.6	40.8	73.5	8.6	26.7	52.1
平均值 $\bar{y}-\bar{x}$ (μg/L)	7.5	41.0	73.4	8.7	26.4	51.8
基体浓度(μg/L)	未检出	未检出	未检出	10.3	10.5	10.6
标准样品浓度(μg/L)	8	40	72	8	25	50
标准偏差 S(μg/L)	0.075	0.37	0.62	0.37	0.31	0.52
相对标准偏差 RSD(%)	1.0	0.91	0.85	4.3	1.2	1.0
加标回收率(%)	93.8	102	102	109	106	105

氯酸盐						
平行样品编号	测试结果(μg/L)					
	标准样品			次氯酸钠样品		
	1	2	3	1	2	3
1	38.2	208.1	370.0	43.0	125.9	250.9
2	39.0	208.8	365.4	40.5	122.7	254.7
3	38.4	208.5	370.0	37.9	122.9	252.0
4	38.8	208.4	366.4	42.2	126.9	250.0
5	38.6	208.2	368.3	40.3	126.0	251.7
6	39.0	208.9	365.7	40.0	128.0	252.0
平均值 $\bar{y}-\bar{x}$ (μg/L)	38.7	208.5	367.6	40.7	125.4	251.8
基体浓度(μg/L)	未检出	未检出	未检出	91.6	91.9	92.0
标准样品浓度(μg/L)	40	200	360	40	125	250
标准偏差 S(μg/L)	0.33	0.32	2.1	1.8	2.2	1.6
相对标准偏差 RSD(%)	0.84	0.15	0.57	4.4	1.7	0.63
加标回收率(%)	96.8	104	102	102	100	101

附表 22 实验室 4 精密度和准确度测试数据

溴酸盐						
平行样品编号	测试结果(μg/L)					
	标准样品			次氯酸钠样品		
	1	2	3	1	2	3
1	7.8	37.7	72.5	7.7	25.6	53.8
2	7.9	37.7	71.4	8.2	25.9	54.4
3	7.9	37.6	71.4	8.4	26.1	53.9
4	7.9	37.5	71.9	8.9	26.2	54.0
5	7.9	37.4	71.5	8.6	26.2	54.1
6	7.9	37.7	71.7	9.0	26.1	54.6
平均值 $\bar{y}-\bar{x}$ (μg/L)	7.9	37.6	71.7	8.4	26.1	54.2
基体浓度 (μg/L)	未检出	未检出	未检出	14.6	15.1	15.3
标准样品浓度 (μg/L)	8	40	72	8	25	50
标准偏差 S (μg/L)	0.041	0.13	0.42	0.48	0.23	0.31
相对标准偏差 RSD(%)	0.52	0.34	0.59	5.7	0.89	0.57
加标回收率 (%)	98.8	94.0	99.6	105	104	108

氯酸盐						
平行样品编号	测试结果(μg/L)					
	标准样品			次氯酸钠样品		
	1	2	3	1	2	3
1	40.6	185.1	357.6	39.3	126.4	265.1
2	40.1	184.2	358.2	39.3	125.9	264.4
3	40.1	184.4	361.1	40.7	129.3	263.6
4	40.0	184.8	357.0	39.9	128.6	263.7
5	39.9	184.0	357.8	40.1	127.1	265.8
6	39.9	183.9	357.2	41.8	125.9	263.5
平均值 $\bar{y}-\bar{x}$ (μg/L)	40.1	184.4	358.2	40.1	127.2	264.3
基体浓度 (μg/L)	未检出	未检出	未检出	95.3	95.4	98.0
标准样品浓度 (μg/L)	40	200	360	40	125	250
标准偏差 S (μg/L)	0.26	0.47	1.5	0.95	1.4	0.94
相对标准偏差 RSD(%)	0.65	0.25	0.42	2.4	1.1	0.35
加标回收率 (%)	100	92.2	99.5	100	102	106

附表 23 实验室 5 精密度和准确度测试数据

溴酸盐						
平行样品编号	测试结果(μg/L)					
	标准样品			次氯酸钠样品		
	1	2	3	1	2	3
1	8.3	39.5	72.9	7.0	23.6	47.7
2	8.3	39.6	73.5	7.3	24.2	47.5
3	8.2	39.7	72.9	6.0	22.8	48.6
4	8.3	39.8	72.9	7.4	22.8	48.6
5	8.3	39.8	72.6	7.2	22.8	48.9
6	8.2	39.6	72.7	7.5	21.2	48.7
平均值 $\bar{y}-\bar{x}$ (μg/L)	8.3	39.7	72.9	7.1	22.9	48.4
基体浓度(μg/L)	未检出	未检出	未检出	15.6	15.5	15.6
标准样品浓度(μg/L)	8	40	72	8	25	50
标准偏差 S(μg/L)	0.052	0.12	0.31	0.55	1.0	0.58
相对标准偏差 RSD(%)	0.62	0.31	0.43	7.8	4.4	1.2
加标回收率(%)	104	99.2	101	88.8	91.6	96.8

氯酸盐						
平行样品编号	测试结果(μg/L)					
	标准样品			次氯酸钠样品		
	1	2	3	1	2	3
1	39.8	195.7	365.9	35.4	135.1	247.9
2	40.1	195.3	366.0	35.5	121.7	248.4
3	40.2	196.1	366.0	33.0	120.9	248.4
4	39.8	194.2	366.6	38.4	120.7	246.0
5	40.0	196.0	365.3	36.1	117.8	245.4
6	40.0	195.5	365.0	36.9	119.9	242.2
平均值 $\bar{y}-\bar{x}$ (μg/L)	40.0	195.5	365.8	35.9	122.7	246.4
基体浓度(μg/L)	未检出	未检出	未检出	123.9	123.9	135.3
标准样品浓度(μg/L)	40	200	360	40	125	250
标准偏差 S(μg/L)	0.16	0.69	0.57	1.8	6.2	2.4
相对标准偏差 RSD(%)	0.40	0.35	0.16	5.0	5.1	0.98
加标回收率(%)	100	97.8	102	89.8	98.2	98.6

附表 24 实验室 6 精密度和准确度测试数据

溴酸盐						
平行样品编号	测试结果(μg/L)					
	标准样品			次氯酸钠样品		
	1	2	3	1	2	3
1	7.6	38.9	69.3	7.9	25.3	50.5
2	7.5	38.3	69.0	8.1	24.0	47.8
3	7.7	38.7	70.0	7.9	23.8	47.2
4	7.5	38.0	69.3	7.9	23.3	48.4
5	7.5	38.1	69.9	8.1	24.2	49.1
6	7.4	38.6	69.4	8.1	23.6	48.5
平均值 $\bar{y}-\bar{x}$ (μg/L)	7.5	38.5	69.5	8	24	48.6
基体浓度(μg/L)	未检出	未检出	未检出	11.3	11.3	11.5
标准样品浓度(μg/L)	8	40	72	8	25	50
标准偏差 S(μg/L)	0.10	0.36	0.39	0.11	0.69	1.1
相对标准偏差 RSD(%)	1.5	0.93	0.56	1.4	2.9	2.3
加标回收率(%)	93.8	96.2	96.5	100	96.1	97.2

氯酸盐						
平行样品编号	测试结果(μg/L)					
	标准样品			次氯酸钠样品		
	1	2	3	1	2	3
1	37.2	190.0	340.8	41.5	124.5	244.9
2	37.6	195.3	339.7	42.2	125.7	245.9
3	37.4	195.3	347.3	42.1	123.7	246.6
4	38.0	193.4	345.7	41.5	123.0	247.5
5	38.8	194.1	347.0	41.0	125.4	248.0
6	38.6	196.0	343.9	40.6	125.9	245.6
平均值 $\bar{y}-\bar{x}$ (μg/L)	37.9	194.0	344.1	41.5	124.7	246.4
基体浓度(μg/L)	未检出	未检出	未检出	80.0	79.9	80.3
标准样品浓度(μg/L)	40	200	360	40	125	250
标准偏差 S(μg/L)	0.65	2.2	3.2	0.62	1.2	1.2
相对标准偏差 RSD(%)	1.8	1.1	0.93	1.5	0.94	0.49
加标回收率(%)	94.8	97.0	95.6	104	99.7	98.6

A.2.2 方法验证数据汇总

A.2.2.1 方法检出限、测定下限数据汇总

当取样量为500 μL ，溴酸盐的检出限为1 $\mu\text{g/L}$ ，测定下限为4 $\mu\text{g/L}$ ；氯酸盐的检出限为2 $\mu\text{g/L}$ ，测定下限为8 $\mu\text{g/L}$ 。

A.2.2.2 精密度和准确度测定数据汇总

精密度和准确度数据汇总见附表25～附表28。

附表 25 实验室间精密度测试数据汇总（溴酸盐）（下表中次氯酸钠加标值已扣除本底值）

实验室 编号	标准样品 1				标准样品 2				标准样品 3			
	$\bar{x}_i$ ($\mu\text{g/L}$)	S_i ($\mu\text{g/L}$)	RSD_i (%)	P_i (%)	$\bar{x}_i$ ($\mu\text{g/L}$)	S_i ($\mu\text{g/L}$)	RSD_i (%)	P_i (%)	$\bar{x}_i$ ($\mu\text{g/L}$)	S_i ($\mu\text{g/L}$)	RSD_i (%)	P_i (%)
1	8.0	0.34	4.3	100	40.5	0.45	1.1	101	73.2	0.29	0.40	102
2	8.1	0.26	3.2	101	40.8	0.86	2.1	102	73.3	0.48	0.66	102
3	7.5	0.075	1.0	93.8	41.0	0.37	0.91	102	73.4	0.62	0.85	102
4	7.9	0.041	0.52	98.8	37.6	0.13	0.34	94.0	71.7	0.42	0.59	99.6
5	8.3	0.052	0.62	104	39.7	0.12	0.31	99.2	72.9	0.31	0.43	101
6	7.5	0.10	1.5	93.8	38.5	0.36	0.93	96.2	69.5	0.39	0.56	96.5
$\bar{x}$	7.9				39.7				72.3			
S	0.33				1.4				1.5			
RSD' (%)	4.2				3.5				2.1			
r	0.52				1.3				1.2			
R	1.0				4.1				4.4			
$\bar{p}\%$	98.6				99.1				101			
S_p	4.1				3.3				2.2			
$\bar{p}\% \pm 2S_p$	98.6 ± 8.2				99.1 ± 6.6				101 ± 4.4			
实验室 编号	次氯酸钠 1				次氯酸钠 2				次氯酸钠 3			
	$\bar{x}_i$ ($\mu\text{g/L}$)	S_i ($\mu\text{g/L}$)	RSD_i (%)	P_i (%)	$\bar{x}_i$ ($\mu\text{g/L}$)	S_i ($\mu\text{g/L}$)	RSD_i (%)	P_i (%)	$\bar{x}_i$ ($\mu\text{g/L}$)	S_i ($\mu\text{g/L}$)	RSD_i (%)	P_i (%)
1	8.5	0.77	9.0	105	26.4	0.32	1.2	106	51.5	1.1	2.2	103
2	8.2	0.57	7.0	102	25.2	0.43	1.7	101	48.2	0.86	1.8	96.6
3	8.6	0.37	4.3	109	26.4	0.31	1.2	106	51.8	0.52	1.0	105
4	8.5	0.48	5.7	105	26.0	0.23	0.89	104	54.1	0.31	0.57	108
5	7.1	0.55	7.8	88.8	22.9	1.0	4.4	91.6	48.3	0.58	1.2	96.8
6	8.0	0.11	1.4	100	24.0	0.69	2.9	96.1	48.6	1.1	2.3	97.2

$\bar{x}$	8.2	25.2	50.4
S	0.56	1.4	2.4
RSD' (%)	6.8	5.6	4.8
r	1.4	1.6	2.2
R	2.1	4.3	7.1
$\bar{p}\%$	102	101	101
S_p	7.0	5.8	4.9
$\bar{p}\% \pm 2S_p$	102 $\pm$ 14.0	101 $\pm$ 11.6	101 $\pm$ 9.8

附表 26 实验室间精密度测试数据汇总（氯酸盐）（下表中次氯酸钠加标值已扣除本底值）

实验室 编号	标准样品 1				标准样品 2				标准样品 3			
	$\bar{x}_i$ ($\mu\text{g/L}$)	S_i ($\mu\text{g/L}$)	RSD_i (%)	P_i (%)	$\bar{x}_i$ ($\mu\text{g/L}$)	S_i ($\mu\text{g/L}$)	RSD_i (%)	P_i (%)	$\bar{x}_i$ ($\mu\text{g/L}$)	S_i ($\mu\text{g/L}$)	RSD_i (%)	P_i (%)
1	39.3	1.5	3.9	98.2	198.8	0.67	0.33	99.4	360.9	2.1	0.57	100
2	41.6	0.79	1.9	104	204.9	0.39	0.19	102	374.3	2.5	0.66	104
3	38.7	0.33	0.84	96.8	208.5	0.32	0.15	104	367.6	2.1	0.57	102
4	40.1	0.26	0.65	100	184.4	0.47	0.25	92.2	358.2	1.5	0.42	99.5
5	40.0	0.16	0.40	100	195.5	0.69	0.35	97.8	365.8	0.57	0.16	102
6	37.9	0.65	1.8	94.8	194.0	2.2	1.1	97.0	344.1	3.2	0.93	95.6
$\bar{x}$	39.6				197.7				361.8			
S	1.3				8.5				10			
RSD' (%)	3.3				4.3				2.8			
r	2.1				2.9				6.0			
R	4.1				24				29			
$\bar{p}\%$	99.0				98.7				101			
S_p	3.2				4.1				2.9			
$\bar{p}\% \pm 2S_p$	99.0 $\pm$ 6.4				98.7 $\pm$ 8.2				101 $\pm$ 5.8			
实验室 编号	次氯酸钠 1				次氯酸钠 2				次氯酸钠 3			
	$\bar{x}_i$ ($\mu\text{g/L}$)	S_i ($\mu\text{g/L}$)	RSD_i (%)	P_i (%)	$\bar{x}_i$ ($\mu\text{g/L}$)	S_i ($\mu\text{g/L}$)	RSD_i (%)	P_i (%)	$\bar{x}_i$ ($\mu\text{g/L}$)	S_i ($\mu\text{g/L}$)	RSD_i (%)	P_i (%)
1	38.6	2.3	6.0	96.5	127.4	1.5	1.2	102	251.2	2.4	0.97	100
2	39.9	2.1	5.4	99.8	119.0	1.8	1.5	95.2	235.2	2.0	0.83	94.1
3	40.6	1.8	4.4	102	125.4	2.2	1.7	100	251.9	1.6	0.63	101

4	40.2	0.95	2.4	100	127.2	1.4	1.1	102	264.4	0.94	0.35	106
5	35.9	1.8	5.0	89.8	122.7	6.2	5.1	98.2	246.4	2.4	0.98	98.6
6	41.5	0.62	1.5	104	124.7	1.2	0.94	99.7	246.4	1.2	0.48	98.6
$\bar{x}$	39.5				124.4				249.3			
S	2.0				3.2				9.5			
RSD' (%)	5.1				2.6				3.8			
r	4.8				8.3				5.2			
R	7.1				12				27			
$\bar{p}\%$	99.0				100				100			
S_p	5.0				2.6				3.9			
$\bar{p}\% \pm 2S_p$	99.0 $\pm$ 10.0				100 $\pm$ 5.2				100. $\pm$ 7.8			

附表 27 实验室间准确度测试数据汇总（溴酸盐）

实验室 编号	标准样品 1		标准样品 2		标准样品 3	
	$\bar{x}_i$ (μg/L)	RE _i (%)	$\bar{x}_i$ (μg/L)	RE _i (%)	$\bar{x}_i$ (μg/L)	RE _i (%)
1	8.0	0.0	40.5	1.2	73.2	1.7
2	8.1	1.2	40.8	2.0	73.3	1.8
3	7.5	6.2	41.0	2.5	73.4	1.9
4	7.9	1.2	37.6	6.0	71.7	0.42
5	8.3	3.8	39.7	0.75	72.9	1.2
6	7.5	6.2	38.5	3.8	69.5	3.5
$\overline{RE}$ (%)	3.1		2.7		1.8	
$S_{\overline{RE}}$ (%)	2.7		1.9		1.0	

附表 28 实验室间准确度测试数据汇总（氯酸盐）

实验室 编号	标准样品 1		标准样品 2		标准样品 3	
	$\bar{x}_i$ (μg/L)	RE _i (%)	$\bar{x}_i$ (μg/L)	RE _i (%)	$\bar{x}_i$ (μg/L)	RE _i (%)
1	39.3	1.8	198.8	0.60	360.9	0.25
2	41.6	4.0	204.9	2.4	374.3	4.0
3	38.7	3.2	208.5	4.2	367.6	2.1
4	40.1	0.25	184.4	7.8	358.2	0.050
5	40.0	0.0	195.5	2.2	365.8	1.6
6	37.9	5.2	194.0	3.0	344.1	4.4
$\overline{RE}$ (%)	2.4		3.4		2.1	
$S_{\overline{RE}}$ (%)	2.1		2.5		1.8	

A.2.3 方法验证结论

A.2.3.1 检出限

6家实验室验证结果表明,当取样量为500 μL ,溴酸盐的检出限为1 $\mu\text{g/L}$,测定下限为4 $\mu\text{g/L}$;氯酸盐的检出限为2 $\mu\text{g/L}$,测定下限为8 $\mu\text{g/L}$ 。

A.2.3.2 精密度

A.2.3.2.1 6家实验室分别对浓度为8 $\mu\text{g/L}$ 、40 $\mu\text{g/L}$ 、72 $\mu\text{g/L}$ 的溴酸盐标准物质进行测定,实验室内相对标准偏差范围分别为:0.52%~4.3%、0.31%~2.1%、0.40%~0.85%,实验室间相对标准偏差为:2.1%~4.2%,重复性限为:0.52 $\mu\text{g/L}$ ~1.3 $\mu\text{g/L}$,再现性限为:1.0 $\mu\text{g/L}$ ~4.4 $\mu\text{g/L}$ 。

A.2.3.2.2 6家实验室分别对浓度为40 $\mu\text{g/L}$ 、200 $\mu\text{g/L}$ 、360 $\mu\text{g/L}$ 的氯酸盐标准物质进行测定,实验室内相对标准偏差范围分别为:0.40%~3.9%、0.15%~1.1%、0.16%~0.93%、实验室间相对标准偏差为:2.8%~4.3%,重复性限为:2.1 $\mu\text{g/L}$ ~6.0 $\mu\text{g/L}$,再现性限为:4.1 $\mu\text{g/L}$ ~29 $\mu\text{g/L}$ 。

A.2.3.3 准确度

A.2.3.3.1 6家实验室分别对纯水样品进行了溴酸盐加标测定,加标浓度分别为4 $\mu\text{g/L}$ 、40 $\mu\text{g/L}$ 、72 $\mu\text{g/L}$,加标回收率分别为93.8%~104%、94.0%~102%、96.5%~102%;加标回收率最终值:(98.6 $\pm$ 8.2)%、(99.1 $\pm$ 6.6)%、(101 $\pm$ 4.4)%。

A.2.3.3.2 6家实验室分别对纯水样品进行了氯酸盐加标测定,加标浓度分别为40 $\mu\text{g/L}$ 、200 $\mu\text{g/L}$ 、360 $\mu\text{g/L}$,加标回收率分别为94.8%~104%、92.2%~104%、95.6%~104%;加标回收率最终值:(99.0 $\pm$ 6.4)%、(98.7 $\pm$ 8.2)%、(101 $\pm$ 5.8)%。

A.2.3.3.3 6家实验室分别对次氯酸钠样品进行了溴酸盐加标测定,加标浓度分别为8 $\mu\text{g/L}$ 、25 $\mu\text{g/L}$ 、50 $\mu\text{g/L}$,加标回收率分别为:88.8%~109%、91.6%~106%、96.6%~108%,加标回收率最终值:(102 $\pm$ 14.0)%、(101 $\pm$ 11.6)%、(101 $\pm$ 9.8)%。

A.2.3.3.4 6家实验室分别对次氯酸钠样品进行了氯酸盐加标测定,加标浓度分别为40 $\mu\text{g/L}$ 、125 $\mu\text{g/L}$ 、250 $\mu\text{g/L}$,加标回收率分别为:89.8%~104%、95.2%~102%、94.1%~106%,加标回收率最终值:(99.0 $\pm$ 10.0)%、(100 $\pm$ 5.2)%、(100 $\pm$ 7.8)%。