

《水质 高氯酸盐的测定 离子色谱法和高效液相色谱-质谱法（征求意见稿）》

编制说明

《水质 高氯酸盐的测定 离子色谱法和高效液相色谱-质谱法》标准

编制组

二〇二五年四月

项目名称：水质 高氯酸盐的测定 离子色谱法和高效液相色谱-质谱
法

项目承担单位：四川省生态环境监测总站、瑞士万通中国有限公司、
成都大学

编制组主要成员：谢永洪、史箴、艾莲、王若男、官悦、庞妍娇、刘
斌华、李柚、唐小淋、张帆、程欢、刘强、赵云芝、
靳皓琛、黄进、张翔龙、冯诗琴、岳丹晴。

四川省生态环境厅监测处项目负责人：王蒙

目 录

1 项目背景	1
1.1 项目来源	1
1.2 工作过程	1
2 标准制订的必要性	1
2.1 高氯酸盐的环境影响	1
2.2 相关生态环境标准和生态环境管理工作的需要	7
3 国内外相关分析方法研究	8
3.1 主要国家、地区及国际组织相关分析方法研究	8
3.2 国内相关标准分析方法	11
3.3 文献资料研究	12
4 标准制订的基本原则和技术路线	17
4.1 标准制订的基本原则	17
4.2 标准制修订的技术路线	18
5 方法研究报告	19
5.1 方法研究的目标	19
5.2 规范性引用文件	20
5.3 离子色谱法	20
5.4 高效液相色谱-质谱法	66
6 方法验证	96
6.1 离子色谱法	96
6.2 高效液相色谱-质谱法	103
7 与立项的差异说明	109
8 参考文献	109
附件一：方法验证报告	109
A.1 原始测试数据	120
A.2 方法验证数据汇总	160
A.3 方法验证结论	180

《水质 高氯酸盐的测定 离子色谱法和高效液相色谱-质谱法》编制说明

1 项目背景

1.1 项目来源

2023 年 10 月，四川省市场监督管理局公布了《关于征集 2024 年度地方标准制（修）订项目立项计划的通知》，征集 2024 年度地方标准制（修）订项目立项建议。为支撑四川省高氯酸盐污染防治工作，助力长江经济带水源地高氯酸盐的污染防治，四川省生态环境厅高度重视，四川省生态环境监测总站积极响应，针对我省典型新污染物高氯酸盐提请制定《水质 高氯酸盐的测定 离子色谱法和高效液相色谱-质谱法》的立项建议。2024 年 8 月 1 日四川省市场监督管理局发布《关于下达 2024 年度地方标准制修订项目立项计划（第一批）的通知》，确定《水质 高氯酸盐的测定 离子色谱法和高效液相色谱-质谱法》立项成功。

1.2 工作过程

1.2.1 成立标准编制组

2024 年 6 月 27 日，项目立项后，四川省环境监测总站立即成立了标准编制组（以下简称编制组），专门承担此项标准的研究制订工作。编制组成员中包括有制定发布过多项国家生态环境方法标准的同志，也有多年研究水质高氯酸盐分析方法工作经验的同志和目前从事四川省该项目分析工作的同志，以及多名精通离子色谱分析的同志。

1.2.2 查询更新国内外相关标准和文献资料

2024 年 7 月，在实验室已有资料文献和实验工作的基础上，补充检索、查询和收集国内外相关标准和文献资料，对现有的关于高氯酸盐的分析方法、研究进展以及存在问题进行调研，在整理借鉴的基础上进行归纳和总结，对方法中涉及的样品前处理方法、各个分析环节的选择等主要内容进行了初步的研究和探讨，确定了方法的技术路线和主要研究内容。

1.2.3 形成编制说明、标准文本草案

2024 年 8 月~9 月，根据上述确定的技术路线和主要研究内容，进行补充实验。2024 年 10 月，形成标准文本草案、方法验证方案。2024 年 10 月~2025 年 2 月，进行 18 家实验室间方法验证。2025 年 3 月~5 月，整理方法验证数据，编制方法验证报告、编制说明和完善方法文本。

2 标准制订的必要性

2.1 高氯酸盐的环境影响

2.1.1 高氯酸盐的物理化学性质

高氯酸盐是高氯酸形成的盐类，起毒害作用的主要为高氯酸根离子，它呈标准的正四面体结构（图2-1），处于正四面体中心+7价Cl发生 sp^3 杂化，形成4个 sp^3 杂化轨道，7个电子，其中3对填充在3个杂化轨道上，与发生电子重排的3个O形成3个配位键，剩下的一个电子与连接了H原子的O形成共价单键。高氯酸根整体体现-1价，Cl原子被四个O原子牢牢包围，结构均匀、对称性好，键合较牢固较难断裂，稳定性强，具有很高活化反应屏障，不易反应。其物理性质和应用见表2-1，综合起来主要具有如下3个性质^[1]。

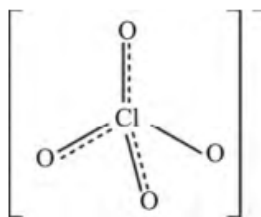


图 2-1 高氯酸根的结构式

（1）强稳定性。高氯酸根的盐类是广义的最微弱的氧化剂，其强氧化性只能在高浓度的强酸条件下形成高氯酸才能表现出来。因此，低浓度的高氯酸盐具有极高的稳定性，常见的强还原剂很难将其还原，除了厌氧条件的特殊的微生物，一般的微生物、植物、动物等也很难将其还原降解。

（2）密度大于水且极易溶于水。常见的高氯酸盐密度均大于水，在 $1.66\sim 3.327\text{ g/cm}^3$ （水为 1 g/cm^3 ），且极易溶于水，如 $20\text{ }^\circ\text{C}$ 时，高氯酸铵的溶解度为 $217\sim 220\text{ g/L}$ ，高氯酸钠的溶解度为 2.01 kg/L 。

（3）非挥发性和低吸附性。高氯酸盐是非挥发性的，其在大多数土壤和矿物质上的吸附很弱（这种吸附往往弱到可以忽略的程度），虽然钾盐溶解度小于铵盐，可能作为沉淀析出溶液，但沉淀的高氯酸盐还是会被溶解。因此，其一旦进入水体会持续迁移，扩散到排放点以外的很大区域，从而导致大范围的地表水源和地下水受到污染。

因此，高氯酸盐是具有高度扩散性和持久稳定性的物质。有研究显示，高氯酸盐需要几十年甚至更长的时间才能降解。

表 2-1 高氯酸盐的物理性质及应用

高氯酸盐化合物	分子式	分子量(g/mol)	密度(g/cm ³)	20℃水溶性 (10 ³ mg/L)	性状	可溶介质	熔点/沸点/分解点 (℃)	应用
高氯酸铵	NH ₄ ClO ₄	117.488	1.952	217.0-220.0	白色晶体, 易潮解	水	分解点: 50	火箭和导弹燃料的氧化剂, 分析化学试剂, 蚀刻版画和雕刻试剂, 药剂、医疗试剂
高氯酸钡	Ba(ClO ₄) ₂	336.2312	3.2	/	白色或无色晶体	水	熔点: 400-505	烟火试剂, 实验性的火箭燃料
三水合高氯酸钡	Ba(ClO ₄) ₂ ·3H ₂ O	390.28	2.74	1980.0	无色固体	水、乙醇	/	/
高氯酸钙	Ca(ClO ₄) ₂	238.978	2.651	可溶	白色结晶	水、乙醇	分解点: 270	氧化剂
高氯酸铯	CsClO ₄	232.356	3.327	20.0	白色吸湿性结晶	水、乙醇、丙酮	熔点和分解点: 250	光学眼镜, 发电催化剂
高氯酸铅	Pb(ClO ₄) ₂	406.1012	2.6	易溶	白色斜方结晶, 易潮解	水、乙醇	/	/
三水合高氯酸铅	Pb(ClO ₄) ₂ ·3H ₂ O	460.1	2.6	易溶	白色斜方结晶, 有潮解性	冰水、乙醇	分解点: 100	/
高氯酸锂	LiClO ₄	106.3906	2.428-2.429	375.0	白色细结晶	水、有机溶剂	熔点: 236	火箭和导弹燃料的氧化剂
三水合高氯酸锂	LiClO ₄ ·3H ₂ O	160.4362	1.841	/	白色粉状固体, 吸湿	水、乙醇	熔点: 75	固体火箭推进剂
高氯酸镁	Mg(ClO ₄) ₂	223.23	2.21-2.6	496.0	白色多孔颗粒, 强吸水性	水、乙醇	分解点: >251	气体干燥剂, Mg电池组成试剂。氧化剂
高氯酸	HClO ₄	100.457	1.664-1.764	易溶	无色透明的发烟液体	水	熔点: -112, 沸点: -19	医疗、电洗、电浴、烟花爆竹、分析化学试剂、化学中间产物
高氯酸钾	KClO ₄	138.547	2.5298	7.50-16.80	无色片状结晶或白色颗粒粉末	水, 微溶于乙醇	熔点: 400, 分解点: 440	烟花爆竹、药物、烟火试剂、化学分析试剂和氧化剂
高氯酸铷	RbClO ₄	184.9184	2.8-2.9	13.380	白色吸湿	水	熔点: 281, 分解点: 600	/
高氯酸银	AgClO ₄	207.34	2.806	557.0	无色至白色结晶, 有潮解性	水	熔点和分解点: 486	烟花爆竹制造
高氯酸钠	NaClO ₄	122.439	2.02-2.499	2010.0	无色斜方晶体	水、乙醇	熔点: 482	喷射燃料、爆炸物、高氯酸原料
高氯酸锶	Sr(ClO ₄) ₂	286.52	3.00	易溶	无色结晶	水	/	氧化剂、烟火试剂

2.1.2 高氯酸盐的来源及迁移转化

2.1.2.1 高氯酸盐的来源

2.1.2.1.1 人为来源

由于监测技术的限制，高氯酸盐早期被认为主要来源于人工合成^[2]。人工制造的高氯酸盐最早出现在十九世纪九十年代，由于其强氧化性，高氯酸盐被广泛用于烟花爆竹、火箭燃料、军火工业、安全气囊等领域的爆炸物中，也作为添加剂较多地被用于核反应器、电子管、皮革制造中的润滑油，或者作为媒染剂用于纺织印染、电镀、橡胶、油漆工业^[3,4]。另外，在一些国家农业生产中使用的某些化肥中也含有一定浓度的高氯酸盐^[5]。

2.1.2.1.2 自然来源

随着监测分析技术的发展，灵敏度的提高和检出限的降低，在没有人为活动涉及的环境介质中也同样检出 ppt 至 ppb 级水平的 ClO_4^- 。特别是在地下水调查中发现：低浓度 ClO_4^- 检出具有普遍性^[6]。如美国 New Mexico 的盆地(Pleistocene 和 Holocene) 地下水中 ClO_4^- 检出浓度为 $0.12 \mu\text{g/L} \sim 1.8 \mu\text{g/L}$ ^[7]。该盆地属于静滞水，大约形成于28 000年前，基本排除工业来源。随后，学者发现在特殊的环境条件下，自然界（特别是大气）中也会产生一定数量的高氯酸盐^[8-11]。

2.1.2.2 高氯酸盐在环境中的迁移转化

2.1.2.2.1 迁移

高氯酸盐的低吸附性、极易溶于水的特点决定了其在环境中的迁移转化主要通过水环境系统来实现，它会随着水流在河流、湖泊、地下水、底泥、土壤等环境介质中快速迁移扩散，并进入生长在污染环境中的植物、动物，最终经过食物链作用进入人体，进入人体的高氯酸盐通被胃肠道吸收，经体内水循环分散至各系统器官中^[12,13]。

有研究表明，水体中高含量的高氯酸盐会进入生长在其中的动植物体中富集，这些动植物的可食用部分经人体消化吸收，进入人体，不可使食用部分或被动物食用，而后随食物链进入人体，或经分解大部分重回自然环境继续循环。如 Smith 等^[14]研究表明，采集的植物样品高氯酸盐浓度与其所处的水、土环境中高氯酸盐浓度有一定的相关性，但动物中高氯酸盐浓度与其所处的水环境及植物样本中高氯酸盐的相关性则不明显。Smith 等^[15]还对军火制造厂附近各生态受体中高氯酸盐进行了监测，发现栖息于受高氯酸盐污染的水体中的水生动植物体中均含有较高浓度的高氯酸盐，高氯酸盐已经通过水体对动植物产生影响。Sanchez 等^[16]测定了科罗拉多河水以及该区域牛饲料、奶牛和牛奶的样品，发现牛奶中高氯酸盐的浓

度同牛食用的饲料中的高氯酸盐的含量存在直接的关系。Hutchinson 等^[17]采用含有不同浓度高氯酸盐的水浇灌莴苣,实验结果显示,水中绝大多数高氯酸盐通过根进入到了莴苣的叶等组织,只有 21%的高氯酸盐留在了培养的沙基中。这也说明,水中高氯酸盐很容易伴随水分进入莴苣等植物中。陈桂葵等^[18]对高氯酸盐胁迫水稻生长发育和养分吸收影响的研究发现,高氯酸盐会经水稻根系吸收,并向上运输,最终贮存稻粒和稻秆中。

当然,不同的动植物及其不同的部位对高氯酸盐的吸收效率不同。如 Theodorakis 等^[19]对采集自 Texas 东、中部河流和湖泊中的水样和鱼进行了检测,发现仅有部分品种的鱼中的某些个体检测出了高氯酸盐,但这些鱼的头部和肉等组织中的高氯酸盐的含量原高于其周围环境水体中的高氯酸盐含量。Urbansky 等^[20]研究了生长于 Las Vegas Wash 洼地河边的盐雪松对高氯酸盐的吸收情况,结果表明,在水上的树干中,高氯酸盐浓度为 5~6 mg/kg,而在水下的树干中高氯酸盐含量高达 300 mg/kg。Sanchez 等^[16]对 colorado 河流域生产的洋葱中高氯酸盐含量进行了测定,结果发现高氯酸盐含量集中在洋葱的地上部分,特别是叶中,含量绝大部分为 20~80 $\mu\text{g/kg}$,而食用部分则绝大部分未检出高氯酸盐。Krynisky 等^[21]对洋葱和哈密瓜中的高氯酸盐进行了测定,平均浓度分别为 10.0 $\mu\text{g/kg}$ 和 23.9 $\mu\text{g/kg}$,说明高氯酸盐在其中的富集存在差异性。

2.1.2.2.2 转化

高氯酸盐在自然界中除了向各类介质和动植物进行迁移外,还有部分剩余高氯酸盐经过微生物作用发生转化。研究表明^[22],高氯酸盐在环境中会发生降解,且其降解主要是通过微生物进行的一个生化过程,其降解路径为 ClO_4^- 降解为 ClO_3^- ,再至 ClO_2^- ,再分解为 Cl^- 和 O_2 ,而从 ClO_4^- 降解为 ClO_3^- 的过程是最慢的,即为限速步骤。如 Tan 等^[23]采用原位透析法对高氯酸盐在河床沉积物中的迁移情况进行了研究,他们发现 ClO_4^- 渗透进入沉积物中的降解行为与温度、生物降解作用、地表水中高氯酸盐的浓度以及沉积物的性质等诸多因素有关,可见,高氯酸盐在底泥中的降解主要是由微生物还原引起。Wu 等^[24]比较了河水和废水中高氯酸盐的降解情况,并研究了微生物在其中所起的作用,发现污水中高氯酸盐降解速度明显快于河水,且有机废水中的微生物在降解中起到了主要作用。

在微生物的作用过程中,环境的 pH 值、温度、盐度均对高氯酸盐降解产生影响。不同的微生物适应的 pH 范围不同,一般情况下, pH 在 6.8 至 7.5,微生物的修复效果最佳,对高氯酸盐的降解最明显。Wu 等^[25]和钱慧静等^[26]的研究显示, pH 值 7 至 8 时,高氯酸根的降解速度为 3.7 至 4.0 mg/L 每小时,降解速度最快, pH 为 9 时,降解速率为 0.38 mg/L 每小时。微生物的生长和还原降解反应是在各种酶的作用下进行的,温度是影响其活性的重要因素之一,一般高氯酸根的降解适宜温度为 28 至 40°C, 10°C 是降解微生物活性临界阈值,

低于该温度，其降解活性明显降低^[27]。高氯酸盐降解微生物均有着其适宜生存的盐度，不同盐度关系着其降解活性，一般认为，当盐度高于 4% NaCl 时，高氯酸根降解微生物不能生长，高氯酸根降解被完全抑制^[28,29]。但也有资料显示^[30]，在高浓度盐溶液中驯化后的高氯酸根降解微生物的降解速率明显加快，在盐度高度 10% 的环境中仍可完全降解。

有研究表明，高氯酸盐除了通过微生物作用在环境介质中发生降解外，还可在部分植物的组织中进行降解。如 Aken^[31]等使用放射性同位素标记的方法，证明树木组织中高氯酸根可被部分还原为 ClO_3^- 、 ClO_2^- 和 Cl^- 。

2.1.3 高氯酸盐的毒性

2.1.3.1 急性毒性

高氯酸盐本身具有毒性，有毒理学研究报道^[32]，高氯酸盐对雄性小鼠的半致死量为 3155 mg/kg，雌性小鼠的半致死量为 2266 mg/kg，其急性毒性属于低毒类物质。同时高氯酸盐的纯固体可通过皮肤进入人体，液体溶液则不会，粉尘状的高氯酸盐会刺激人的皮肤、眼睛和粘膜等，引起气喘咳嗽等。长期暴露在高氯酸盐粉尘中工作的人可能会引起红细胞破坏或肝、肾脏的损伤^[33]。

2.1.3.2 慢性毒性

2.1.3.2.1 甲状腺毒性

关于高氯酸盐的慢性毒性分析文献很多，但已经证实其对人体甲状腺功能会产生负作用影响。高氯酸盐由于与碘具有相同的电荷和相似的离子半径，进入人体血液后会阻碍甲状腺对碘的吸收，造成甲状腺素 T3 和 T4 合成量的减少，最终影响人体，尤其是胎儿、婴儿和儿童的神经系统和骨骼发育，导致脑部损伤^[35-36]。人体甲状腺素主要是促进人体生长和发育，它是骨骼和神经系统发育的基础，对于胎儿、婴儿和儿童而言，甲状腺素对于其生长和发育尤为重要，特别是在母体中的头三个月，胎儿中枢神经的发育需要母体提供足够的甲状腺素，而甲状腺激素是甲状腺摄取血液中的碘为原料合成的。所以，孕期和婴儿生产发育期每天需要获取至少 20 μg 的碘来维持其正常的生长发育，否则会导致严重的神经和身体缺陷。7~500 $\mu\text{g}/\text{kg}/\text{d}$ 不同剂量人类临床实验表明，最低剂量时有 1.8% 的参与人员甲状腺碘吸收被干扰，而最高剂量则达 67.1%^[37]。

2.1.3.2.2 生殖毒性

高氯酸盐可能通过影响甲状腺激素从而导致生殖毒性。如 Bernhardt 等^[38]研究发现，高氯酸盐会发挥雄激素作用，导致三刺鱼的雌雄同体现象，此外高氯酸盐对其游泳行为、生

殖行为和存活也有影响，其产生影响的最低可见有害浓度为 30 mg/L，在 100 mg/L 浓度下，雄性三刺鱼的生殖活动则几乎完全受到抑制。同时，高氯酸盐对斑马鱼胚胎也有影响，不仅会抑制其出膜，而且会使未孵化的胚胎死亡^[39]。Mukhi 等^[38]发现高氯酸盐处理会抑制斑马鱼幼鱼生长，且使其甲状腺功能减退、甲状腺组织形态上发生改变，也会使幼鱼向性别向雌性倾斜。Campbell D^[40]研究发现，蛙卵巢组织中性类固醇相关基因暴露于 107μg/L 的高氯酸盐 1 年后，其表达明显改变。此外，当高氯酸盐剂量达到 10 mg/kg 时会明显增加精子畸形率，且暴露于该剂量 8 周可引起大鼠睾丸组织的氧化应激反应，从而导致睾丸组织 DNA 损伤，最终降低睾丸生精能力，导致生殖毒性^[41]。高氯酸盐暴露还会破坏 Long-Evans 老鼠卵巢皮膜成熟^[42]。

2.1.3.2.3 发育毒性

高氯酸盐由于具有甲状腺毒性，从而导致发育毒性。如对斜纹夜蛾的研究发现，高氯酸盐在雌性中的积累明显高于雄性，且这种积累会导致幼虫发育迟缓、性别比例失调^[43]。对非洲爪蟾的研究发现，较高浓度高氯酸钠和高氯酸铵会减缓其下肢生长，同时还会引起甲状腺组织病理改变^[44]。同时，高氯酸盐会使非洲爪蟾幼体脑部基因发生变化，与神经系统功能发育相关蛋白的 mRNAs 水平受到严重影响，蛋白质编码受到抑制，影响神经系统的发育与功能完善^[45]。有研究将斑马鱼母体暴露于 100 mg/L 的高氯酸盐 15 周后，发现母体甲状腺激素水平下降会明显影响斑马鱼幼体 F1 代从胚胎向幼体转变过程中的头面部发育，与对照组幼体相比，实验组幼体下颌部分软骨复合体的长度以及前突出长度都有所缩减^[46]。

2.1.3.2.4 遗传毒性

有研究表明，高氯酸盐可以使细胞发生结构上的改变，甚至可以作用于染色体，干扰基因表达。如 Mcdougal 等^[47] 研究发现，高氯酸盐会直接抑制甲状腺球蛋白和甲状腺过氧化物酶的基因表达，导致甲状腺激素分泌减少，SLC22A3、AQP1 和 NIS 蛋白转运基因发生改变。Wu^[48] 等发现，高氯酸盐作用于小鼠，能抑制甲状腺激素合成的 TG 和 TPO 的基因表达。于佳等^[32]实验发现，高氯酸盐不能引起基因点突变，同时高剂量高氯酸盐会对小鼠染色体和生殖细胞形成过程有一定伤害，并可能产生一定的毒性作用，且这些负面效应随着高氯酸盐的浓度增加而增大。

2.2 相关生态环境标准和生态环境管理工作的需要

就国家层而言，目前我国现行的生态环境质量标准、生态环境风险管控标准、污染物排放标准没有对高氯酸盐浓度限值的要求，仅 2023 年 4 月 1 日开始实施的《生活饮用水卫

生标准》（GB 5749-2022）提出饮用水中高氯酸盐限值为 70 μg/L。就地方标准而言，作为高氯酸盐生产和使用大省，湖南、江西陆续发布于工业废水排放标准。2024 年 6 月 28 日，湖南发布了《工业废水高氯酸盐污染物排放标准》（DB43/ 3001-2024），将烟花、爆竹、引火线制造及其他高氯酸盐使用企业排放限值控制在 0.7 mg/L，高氯酸盐生产企业排放限值控制在 1.0 mg/L。2025 年 3 月 8 日，江西发布《工业废水高氯酸盐污染物排放标准》（DB36/ 2138-2025）控制内容和湖南省一致。

高氯酸盐在世界范围内污染严重，各国地表水、地下水、雨水等环境介质中均有一定浓度的高氯酸盐检出^[49-52]，且各类动植物、水生生物^[43-55]，甚至血液、尿液、母乳和唾液等人体体液^[56-58]中均广泛检出。鉴于高氯酸盐的危害性，美国、日本、韩国、加拿大、世界卫生组织等国家、地区和组织相继制订了 0.8~71 μg/L^[59-62]的饮用水限值。

在我国，水环境中高氯酸盐检出频率较高，检出浓度也较高。《生活饮用水卫生标准征求意见稿编制说明》提及最近水专项全国调查发现，长江流域高氯酸盐污染最为严重，平均浓度 16.68 μg/L，部分监测点位浓度高达 105μg/L，而长江流域中又属湘江通量最大（3741.6t），岷江次之（1802.4t），呈现明显地域特征，主要受高氯酸盐生产和烟花爆竹企业影响，涉及湖南、四川、江西、贵州等省。同时，在蔬菜、水果、牛奶、肉类、蛋类、茶叶、虾等海产品及婴幼儿食品^[63-65]中均发现高氯酸盐残留。

我省是高氯酸盐和烟花爆竹生产大省，省内分布高氯酸盐生产企业 6 家，烟花爆竹企业 30 多家，其中高氯酸盐生产企业大都依河而建，而烟花爆竹企业由于其燃爆特性建在山区，经十多年的跟踪监测显示，企业废水的无序排放已经对周边环境，特别是水体产生严重影响，并通过高氯酸盐的迁移转化，进入植物、动物和水生生物，严重威胁区域内人民群众生活健康。因此，在国家层面暂无水质高氯酸盐统一分析方法前，有必要开展相应的分析方法研究为我省高氯酸盐管控提供统一分析方法，助力长江经济带水源地高氯酸盐的污染防治。

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

鉴于高氯酸盐的危害性，主要国家、地区和国际组织开发并颁布了一系列标准方法用于环境介质中高氯酸盐的检测，如表3-1所示。

表 3-1 主要国家、地区和国际组织标准方法

标准号	标准内容
US EPA Method 314.0	离子色谱法测定饮用水中高氯酸盐
US EPA Method 314.1	在线柱浓缩/基体消除离子色谱电导检测饮用水中高氯酸盐
US EPA Method 332.0	离子色谱电导串联电喷雾质谱测定饮用水中高氯酸盐

US EPA Method 331.0	液相色谱电喷雾质谱测定饮用水中高氯酸盐
US EPA Method 314.2	二维离子色谱抑制电导检测饮用水中高氯酸盐
SW-846 Method 6850	高效液相色谱/电喷雾电离/质谱(HPLC/ESI/MS 或 HPLC/ESI/MS/MS)分析水、土壤和固废中的高氯酸盐
SW-846 Method 6860	离子色谱/电喷雾电离/质谱(IC/SI/MS 或 IC/ESI/MS/MS)分析水、土壤和固体废物中高氯酸盐
ISO 19340:2017	水质-溶解高氯酸盐的测定-离子色谱法

(1) EPA 314.0 《饮用水中高氯酸盐的离子色谱测定方法》^[66]

美国环境保护署(USEPA)标准方法 EPA method 314.0 颁布于 1999 年, 适用于实验室用水、地表水、地下水和成品饮用水。方法采用 AS16 (250×4 mm) 色谱柱, NaOH 作为淋洗液, 外加水模式, 1 mL 水样经 0.45 μm 过滤器过滤后大体积直接进样, 阴离子抑制电导检测器检测, 方法线性范围为 4.00 μg/L~400 μg/L, 检出限为 0.53 μg/L, 精密度为 1.00%~12.8%, 回收率为 86%~113%, 平均回收率为 108%, 分析时间 35 分钟。该发以 AS16 色谱柱为分析柱, 若水样中含有 4-氯苯磺酸, 会和高氯酸盐共淋洗, 产生假阳性现象。

(2) EPA 314.1 《饮用水中高氯酸盐在线柱浓缩/基体消除离子色谱抑制电导检测方法》^[67]

该方法于 2005 年 5 月发布, 适用于实验室用水、地表水、地下水、成品饮用水和原水。方法在原来定量环的位置接入 Cryptand C (14 mm×35 mm) 的基体消除/预浓缩柱, 大体积 2 mL 样品进样, 以低浓度 (10 mmol/L NaOH) 淋洗液洗脱基体中大量弱保留的阴离子至废液而使强保留的高氯酸盐保留其上, 再以高浓度的淋洗液 (65 mmol/L NaOH) 洗脱高氯酸盐至分析柱上, 使剩下的少量基体离子和高氯酸盐在分析柱上分离后进行抑制电导检测。方法分析时间为 43 min, 检出限较低, 为 0.03 μg/L, 线性范围为 0.3 μg/L~10.0 μg/L。该法解决了使用 AS16 色谱柱分离高氯酸盐与 4-氯苯磺酸共洗脱问题, 方法灵敏度高, 但分析时间长。

(3) EPA314.2 《饮用水中高氯酸盐二维抑制电导检测器离子色谱测定方法》^[68]

该方法于 2008 年 5 月发布, 适用于实验室用水、地表水、地下水、成品饮用水和原水。方法采用 KOH 作为淋洗液, 利用 4mm 的 AS20 (250 mm×50 mm) 为一维分析柱, 2 mmAS16 (250 mm×50 mm) 为二维分析柱。首先是 2~4 mL 样品大体积进样, 经一维分析柱分离并通过抑制器抑制, 35mmol/L KOH 淋洗, 约 5~6 mL 含有高氯酸盐的检测液切入二维系统, 被二维定量环位置接入的特效吸附高氯酸盐的浓缩柱吸附浓缩并切出大量基体离子后, 采用 AS16 柱 60 mmol/L 淋洗进一步分离, 65 mmol/L KOH 淋洗后电导检测其中的高氯酸盐。方法分析时间为 45 min, 检出限为 0.012 μg/L~0.018 μg/L, 定量限为 0.038 μg/L~0.060 μg/L。方法采用二维离子色谱, 方法的选择性和灵敏度高, 可用于复杂基体和高浓度基体的水样分

析。但方法需要两套离子色谱系统，仪器使用上存在一定的局限性，同时方法的分析时间也较长。

(4) EPA 332.0《饮用水中高氯酸盐抑制电导检测器离子色谱电喷雾电离质谱测定方法》^[69]

该方法于 2005 年 3 月发布，适用于实验室用水、地表水、地下水、成品饮用水和原水。采用 KOH 或 NaOH/甲醇作为淋洗液，AS16 或 ASUPP5 色谱柱分离，以 $m/z101$ 作为定量离子， $m/z99$ 为定性离子， $Cl^{18}O_4^-$ 为内标(定量离子 $m/z 107$)，离子色谱-电喷雾离子源单四极杆质谱检测。方法进样量为 100 μL ~200 μL ，检出限为 0.02 $\mu g/L$ ，定量限为 0.1 $\mu g/L$ ，线性范围为 0.1 $\mu g/L$ ~10.0 $\mu g/L$ ，精密度为 1.5%~14%，回收率为 90%~105%。该方法将离子色谱与质谱联用，显著提高复杂基质样品中高氯酸盐测定的灵敏度和准确性，但检测仪器较昂贵，在环境监测系统应用较少，测试费用成本较高。

(5) EPA 331.0《饮用水中高氯酸盐液相色谱电喷雾电离质谱测定方法》^[70]

该方法于 2005 年 1 月发布，适用于实验室用水、地表水、地下水、成品饮用水和原水。采用一甲胺作为流动相，使用 IonPak[®]AS-21 色谱柱分离， $Cl^{18}O_4^-$ 作为内标， $m/z99$ 、101、107 作为定量离子，液相色谱与电喷雾离子源质谱联用检测。方法进样量为 100 μL ，检出限为 0.02 $\mu g/L$ ，定量限为 0.1 $\mu g/L$ 。该方法灵敏度高，仪器在环境监测系统应用也比较广泛，适合推广。

(6) SW-846 METHOD 6860《高氯酸盐在水、土壤和固体废物中使用离子色谱/电喷雾电离/质谱分析(IC/ESI/MS 或 IC/ESI/MS/MS)》^[71]

该方法于 2007 年 1 月发布，适用于地表水、地下水、咸水和土壤。根据不同样品性状进行预处理，采用的色谱柱和对应的流动相如表 3-2 所示，方法采用 AS16、AS20、ASUPP 5 色谱柱分离，负离子电喷雾离子化后，以 $Cl^{18}O_4^-$ 为内标，监测 $m/z99 (ClO_4^-)$ 、101 ($^{37}ClO_4^-$) 和 107 ($Cl^{18}O_4^-$) IC/MS 或监测 $m/z99 (ClO_4^-) \rightarrow 83 (ClO_3^-)$ 、101 ($^{37}ClO_4^-$) $\rightarrow 85 (^{37}ClO_3^-)$ 和 107 ($Cl^{18}O_4^-$) $\rightarrow 89 (Cl^{18}O_3^-)$ IC/MS/MS 检测样品，内标法定量。

表 3-2 Method 6860 采用的色谱柱和流动相

色谱柱	流动相
Dionex IonPac AG20(2×50 mm)	45mmol/L KOH
Dionex IonPac AG16(2×50 mm)	2.5mmol/L NH_4OH
Dionex IonPac AS16(2×250 mm)	35、45、50mmol/L KOH
Metrosep ASUPP5-150(4.6×100 mm)	12.8 mmol/L Na_2CO_3 ，4 mmol/L $NaHCO_3$ ，8.6 mmol/L CH_3CN

(7) SW-846 METHOD 6850《水、土壤和固体废物中高氯酸盐的高效液相色谱/电喷雾电离/质谱方法(HPLC/ESI/MS 或 HPLC/ESI/MS/MS)》^[72]

该方法于 2005 年 1 月发布，适用于地表水、地下水、废水、咸水和土壤。根据不同样品性状进行预处理，采用的色谱柱和对应的流动相如表 3-3 所示，负离子电喷雾离子化后，以 $\text{Cl}^{18}\text{O}_4^-$ 为内标，负离子电喷雾离子化后，监测 $m/z99(\text{ClO}_4^-)$ 、 $101(^{37}\text{ClO}_4^-)$ 和 $107(\text{Cl}^{18}\text{O}_4^-)$ IC/MS 或监测 $m/z99(\text{ClO}_4^-) \rightarrow 83(\text{ClO}_3^-)$ 、 $101(^{37}\text{ClO}_4^-) \rightarrow 85(^{37}\text{ClO}_3^-)$ 和 $107(\text{Cl}^{18}\text{O}_4^-) \rightarrow 89(\text{Cl}^{18}\text{O}_3^-)$ IC/MS/MS 检测样品。

表 3-3 Method 6850 采用的色谱柱和流动相

色谱柱	流动相
K' (Prime) Technologies, Inc. Reversed-phase, HPLC column, 4×250 mm	9.6mol/L CH_3CN , 0.035 mmol/L $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$
Anion HR column, 4.6×75 mm	100 mmol/L $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{NH}_4$, 9.6 mol/L CH_3CN 或25mmol/L NH_4HCO_3 , 9.6mol/L CH_3CN , pH 10
Dionex IonPac® AG16 column, 2.0×50 mm	0.2mmol/L $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{NH}_4$, 2 mmol/L NH_4OH
Dionex IonPac® AS16 column, 2.0×250 mm	65mmol/L KOH , 9.88mol/L CH_3OH
Dionex IonPac® AS21 column, 2.0×250 mm	231mmol/L CH_3NH_2
Metrohm LCMS column-1, 4 x 150 mm	15 mmol/L $\text{NH}_4\text{CO}_2\text{H}$, 7.5mmol/L $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, 13.4mol/L CH_3CN , pH 9.6

(8) ISO 19340:2017《水质-溶解高氯酸盐的测定-离子色谱法 (IC)》^[73]

该方法于 2018 年 1 月由国际标准化组织发布，适用于饮用水、矿泉水、原水、地表水、部分处理水或游泳池水、饮用水/游泳池水处理厂的废水。该方法采用离子色谱分离抑制电导检测，淋洗液和色谱柱等实验条件没有给出具体的要求，只提出高氯酸盐和相近的色谱峰的分离度不能小于 1.3，并在附录中给出了若水样有基质干扰(高浓度的硫酸盐、氯化物、碳酸氢盐、碳酸盐和金属等)时，3 种不同的解决方案（过 SPE 预处理柱、内联浓缩柱消除法和再注入法、二维离子色谱法）。该方法样品进样量为 1.0~4.0 mL，给出的定量限为 1 $\mu\text{g/L}$ 。

3.2 国内相关标准分析方法

目前我国暂无环境样品中高氯酸盐的监测方法，只有针对生活饮用水的检测方法《生活饮用水标准检验方法 第 5 部分：无机非金属指标》（GB/T 5750.5-2023）^[74]，其中离子色谱法-氢氧根淋洗体系最低检出质量为 2.5 ng，进样量为 500 μL 时，最低检测质量浓度为 5 $\mu\text{g/L}$ 。应用离子色谱法-碳酸盐淋洗体系最低检测质量为 1.75 ng，若取 250 μL 水样测定，则最低检测质量浓度为 7 $\mu\text{g/L}$ 。采用超高效液相色谱串联质谱法进样量为 10 μL 时，高氯酸盐(以 ClO_4^- 计)的最低检测质量浓度为 0.002 mg/L。

其他国家标准中检测高氯酸盐标准有《烟花爆竹烟火药中高氯酸盐含量的测定》（GB/T 20614-2006）^[75]，该方法 2007 年 2 月开始实施，原理为试料经适当预处理后，用热水溶解并过滤，将滤液蒸发后在高温下灼烧，其剩余物用水溶解，以硫酸铁铵为指示剂，用硫氰酸铵标准滴定溶液滴定至溶液呈淡红棕色，同时做空白试验。根据两次滴定所消耗的硫氰酸铵标准滴定溶液体积之差计算试料中高氯酸盐的含量。此方法原理为滴定法，灵敏度较

低，不适用于水中痕量高氯酸盐的测定。《食品中氯酸盐和高氯酸盐的测定》（GB 5009.291-2023）^[76]2024年3月6日实施，该方法针对蔬菜、水果、谷物、肉类、茶叶、饮料及其制品的测定，酸化后的乙腈为提取溶液，固相萃取小柱净化，高效液相色谱-质谱法检测，同位素内标法定量，方法色谱柱为带有正电的五氟苯基柱，流动相为乙腈和0.1%甲酸水溶液，梯度洗脱，方法中未明确方法检出限。

行业标准中，《进出口食品中高氯酸盐的测定》（SN/T 4089-2015）^[77]于2015年9月开始实施，适用于瓶装水、水果、牛奶、奶粉、谷物、水产品、动物组织。该方法采用1%乙酸溶液提取试样中的高氯酸盐，乙腈沉淀蛋白，固相萃取柱净化，离子交换柱分离，以乙腈和乙酸铵为流动相，液相色谱-质谱/质谱检测，同位素内标法定量。进样量为10 μL ，给出的线性范围0~10.0 $\mu\text{g/L}$ ，其中瓶装水中高氯酸盐的测定低限为0.5 $\mu\text{g/L}$ ，水果、牛奶中高氯酸盐的测定低限均为1.0 $\mu\text{g/kg}$ ，奶粉、谷物、水产品、动物组织中高氯酸盐的测定低限均为3.0 $\mu\text{g/kg}$ 。各种类型样品回收率为82.9%~118%。

3.3 文献资料研究

3.3.1 分光光度法

在1997年美国加州卫生部开发离子色谱法检测高氯酸盐以前，高氯酸盐最常用的分析方法为光度法，采用有色物质与高氯酸盐络合，有机溶剂萃取比色测定高氯酸盐。如亚甲基蓝和 ClO_4^- 络合在水溶液中会形成一种微溶的亚甲基蓝高氯酸盐亮绿色络合物，它可以被氯仿或1, 2-二氯乙烷萃取，萃取后用间接分光光度法进行测定^[78]。也有人用其它络合剂来实现高氯酸盐的测定，如Fritz S J等^[79]利用丁腈能萃取1, 10-邻二氮杂菲硫酸铁与高氯酸盐反应生成的1, 10-邻二氮杂菲高氯酸铁，通过测定萃取液的吸收值来定量测定摩尔浓度在0.0001 mmol/L~0.01 mmol/L范围内的高氯酸盐。Nabar M G等^[80]则通过光度法测定亚甲蓝和高氯酸盐络合后剩余的亚甲蓝的量来间接测定高氯酸盐。

3.3.2 离子色谱法

由于高氯酸盐极易溶于水，溶解后呈稳定的离子状态。因此，色谱技术发展起来后，分析高氯酸盐的方法主要为离子色谱法以及基于离子交换机理分离的液相色谱质谱法。离子色谱法包括直接进样离子色谱法、预浓缩离子色谱法、离子色谱质谱法、二维离子色谱法。其中直接进样离子色谱检出限在几百 ng/L ，预浓缩离子色谱法检出限在几十至几百 ng/L ，离子色谱质谱法、液相色谱质谱法检出限在几至几十 ng/L ，而二维离子色谱法检出限在十几 ng/L 左右。

3.3.2.1 直接进样离子色谱电导检测法

1997 年美国加州卫生部开发的方法以 Dionex IonPac AS5 的阴离子交换色谱柱为分析柱,同时由于高氯酸盐在阴离子交换树脂上的强保留性,需要洗脱能力强,但同时又能发生抑制柱反应降低背景电导增强低浓度高氯酸盐的响应信号的淋洗液才能将其洗脱下来,而该法在浓度高达 120 mmol/L 的强碱溶液氢氧化钠中加入了能增强淋洗能力并改善峰形的流动相改进剂——对硝基苯酚来作为淋洗液。随后,在以离子交换为分离原理的基础上针对高氯酸盐测定,对分析柱填料、淋洗液和检测器进行了一系列改进并建立了一系列方法。

尽管采用了强亲水性和高交换容量的阴离子交换分析柱,若采用通常的进样量,高氯酸盐分析的检出限也很难达到痕量分析的目的。如刘晓锋^[81]采用强亲水性和高交换容量的 IonPac AS20 柱, KOH 梯度洗脱, 25 μL 进样,得到的方法检出限为 100 $\mu\text{g/L}$ 。所以,必须采用大体积进样(一般为 1 mL)才能满足对 $\mu\text{g/L}$ 级样品的分析。如 1999 年的 US EPA Method314.0 即是采用强亲水性的 Dionex IonPac AS16 为分析柱, 1 mL 的大体积定量环进样,并以 50 mmol/L 的氢氧化钾为淋洗液。该法的保留时间为 10.1 min,检出限为 0.53 $\mu\text{g/L}$ 。

值得注意的是,由于采用了大体积直接进样,在进行离子色谱电导检测时,样品中存在的大量高浓度的 Cl^- 、 CO_3^{2-} 、 SO_4^{2-} 等常见阴离子会在分析柱上过饱和从而产生拖尾,影响高氯酸盐的分析。尽管有资料^[82]显示,对于 AS11 柱,1 mL 直接进样时,mg/L 级(包括 1000 mg/L)的 Cl^- (或 CO_3^{2-} 、或 SO_4^{2-})对 20 $\mu\text{g/L}$ 的高氯酸盐分析影响不超过 1 $\mu\text{g/L}$ 。EPA Method314.0 也显示,当采用 AS16 (250 \times 4 mm)柱进行 1mL 样品进样分析时,样品中基体阴离子的电导率大于 6100 $\mu\text{S/cm}$ 时对分析的干扰大于 20% (针对含量为 25 $\mu\text{g/L}$ 的高氯酸盐);采用 AS11 (250 \times 4 mm)柱时,对分析干扰大于 20%的电导率阈值为 2850 $\mu\text{S/cm}$;采用 AS5 (250 \times 4 mm)柱时电导率阈值为 2950 $\mu\text{S/cm}$ 。但对于样品中小于 10 $\mu\text{g/L}$ 级的痕量高氯酸盐的分析,常见阴离子对于大体积直接进样离子色谱电导分析的影响还是不可忽视的,因此,当样品中基体阴离子含量过大时,必须采取措施去除这些阴离子以避免干扰。如 Liu Y J^[83]采用大体积(500 μL)直接进样、AS16 柱进行离子色谱电导检测分析饮用水中痕量的卤乙酸和高氯酸盐时,即使用了 OnGuard-Ag 小柱去除水样中的 Cl^- ,该法高氯酸盐检出限达 0.60 $\mu\text{g/L}$,分析时间为 35 min (梯度洗脱)。

3.3.2.2 预浓缩离子色谱电导检测法

为了消除大体积直接进样带来的常见阴离子的干扰,同时提高灵敏度,柱前浓缩技术被用于高氯酸盐的分析,其中应用最为广泛的为在线预浓缩/预淋洗(PC/PE)离子色谱电导检测。

Tian K 等^[84]采用的方法与 EPA method 314.1 相似,其在线浓缩柱为 TAC-LP1

(4mm×35mm)，当进样体积为 18 mL 时以 3 倍基线噪音计算得到的检出限为 0.052 µg/L，当 25 µg/L 标准溶液中基质阴离子电导率高达 14680 µs/cm 时得到回收率为 92.0%。

随后，Tian K 等^[85]又开发了分析基质更复杂样品中高氯酸盐的方法，该法在原来方法的基础上进行了改进，其浓缩柱改为由两个浓缩柱串联而成，极大地提高了方法的灵敏度，同时也能处理基质更为复杂的样品，当 25 µg/L 标准溶液中基质阴离子电导率高达 14680 µs/cm 时得到的回收率为 98.3%。

Cañas E J^[86]等也对 method 314.1 的方法进行了应用，在其基础上采用与 Tian K 相同的浓缩柱对在线预浓缩/预淋洗 (PC/PE) 离子色谱电导检测各类生物样品的操作条件进行了优化。

除了在线的浓缩方法，也有研究者采用离线浓缩的方法来提高分析的灵敏度。如叶龙等^[87]使用化学和前处理小柱相结合的方法去除 0.7 L 水样中的 Cl⁻、CO₃²⁻和 SO₄²⁻，经过 Cleanert PWAX 固相萃取，6 mL 氢氧化钠洗脱后进样进行离子色谱电导法检测地下水中痕量的高氯酸盐，使 50 µL 进样时方法的检出限达 0.15 µg/L；Liu Y J^[88]则将样品装入 PTFE 烧杯中置于家用微波炉中蒸发 15 min 浓缩 20 倍后进样进行离子色谱电导检测饮用水中高氯酸盐，使方法在进样体积为 150 µL 时的检出限达 0.2 µg/L。

3.3.2.3 离子色谱质谱检测法

由于电导检测的非特异性，结果会产生假阳性。如在 EPA Method 314.0 的色谱条件下存在 4-氯苯磺酸和高氯酸盐共淋洗的问题。因此为了提高高氯酸盐分析的灵敏度，减少常见阴离子的干扰，提高方法的定性能力，高灵敏度、高定性能力的质谱被引入。该法主要是在原来大体积直接进样离子色谱电导检测的基础上串联一质谱检测器，同时增加一个六通阀和两个进样泵来完成电导与质谱检测器的串联分析。分析时，样品进入质谱前先经抑制器后可以去除大量阳离子，再通过增加的六通阀的阀切换功能将其中相对于高氯酸盐而言弱保留的大量阴离子（如氟化物、氯化物、硫酸盐等）切入废液后，在高氯酸盐出峰前再将其切入质谱分析，消除离子色谱电导检测时大量阴离子干扰的同时避免样品中大量阴阳离子对离子源的污染，其检出限通常在几十 ng/L。

如 Zhang P^[89]等采用 2 mm AS20 分析柱、40 mmol/L KOH 淋洗液、0.25 mL/min 流速、25 µL 进样进行离子色谱-电喷雾离子化串联质谱 (IC/ESI-MS/MS) 多反应离子监测 98.8/82.9 离子对测定淤泥中痕量的高氯酸盐，3 倍基线计算出其检出限为 0.01 µg/L，线性范围为 0.05 µg/L~100 µg/L。

Blount C B 等^[90]把该法用于人的羊水中高氯酸盐的测定。采用 AS20 分析柱、50 mmol/L KOH 淋洗液、0.5 mL/min 流速、25 µL 进样进行 IC/ESI-MS/MS 监测 m/z 99→83（定量）和

101→85（定性）离子对，方法分析时间为 12 min。

Martinelango K P 等^[91]采用该法测定尿液中高氯酸盐，在对尿液进行UV破坏处理和过H⁺型阳离子交换树脂去除干扰物质的基础上以TAC-LP1为浓缩柱，1 mL样品进样，2 mL 5mmol/L NaOH在线预淋洗后切入AS16柱，再以100 mmol/L NaOH以1 mL/min的流速淋洗后进行与DQF₂试剂进行柱后衍生质谱监测384.8 (DQ³⁵Cl¹⁶O₄⁺)衍生离子，其检出限为0.08 μg/L，分析时间为16 min。

Krynitsky J A 等^[92]也将该法用于食品中痕量高氯酸盐的测定。该法以Waters IC-Pak Anion HR (4.6 mm×75 mm)为分析柱，50 μL进样，1: 1甲醇/水配制的100 mmol/L乙酸铵为淋洗液，0.35 mL/min的流速淋洗，电喷雾离子化监测³⁵Cl m/z 99→83（定量）和³⁷Cl m/z 101→85（定性）离子对，方法定量所用标准曲线范围为0.25 μg/L~100 μg/L。

Johnson Mathew 等^[93]对IC/MS/MS测定复杂基体样品中高氯酸盐的条件进行了研究。为减少基体干扰，改善峰形，该法采用4 mm直径分析柱代替2 mm直径分析柱，同时也可负荷较大体积（100 μL）进样，增大灵敏度。

编制组^[94]也在 US EPA method 332.0 的基础上进行了优化，以 Dionex IonPac AS16 阴离子交换柱为分析柱，氢氧化钾为淋洗液，0.3 mL/min 的流速，经抑制电导检测后通过阀切换切将检测液中大量弱保留的阴离子切到废液后再将强保留的高氯酸盐切入质谱，电喷雾负离子模式电离，选择离子反应监测(SIM)高氯酸盐 m/z 99。方法检出限达 0.031 μg/L，在 0.10~200 μg/L 浓度范围呈二次曲线关系，二次曲线相关系数为 0.9997，含量分别约为 0.150、1.50、25.0 μg/L 的实际样品分别进样 6 次得到的相对标准偏差分别为 4.45%、3.84%和 2.26%，分别加入标准后得到的加标回收率分别为 94.1%、98.0%和 93.0%。

Jiang S^[95]等为了进一步提高灵敏度，在上述离子色谱质谱法的基础上于进样环的位置引入 IonPac TAC-ULP1（23×5 mm）作为浓缩柱进行在线浓缩离子色谱质谱法测定饮用水中高氯酸盐，使方法在 4.7 mL 进样的情况下线性范围为 10 ng/L~340 ng/L，能对饮用水中 ng/L 级高氯酸盐进行准确定量，其检出限达 0.2 ng/L，这是目前文献报道灵敏度最高的方法。

3.3.2.4 二维离子色谱电导检测法

为了进一步提高高氯酸盐分析的灵敏度，去除基体干扰，2006 年 Lin R 等^[96]提出了二维离子色谱电导检测分析高氯酸盐的方法。该法利用 AS20 为一维分析柱，2~4 mL 样品大体积定量环进样，经一维分析柱分离并通过抑制器抑制，约 5 mL 含有高氯酸盐的检测液被切入二维系统，被二维定量环位置接入的一特效吸附高氯酸盐的浓缩柱（UTAC ULP1 柱）吸附浓缩并切出大量基体离子后，采用 AS16 柱 60 mmol/L 淋洗进一步分离电导检测其中的高氯酸盐，该法检出限达 0.018 μg/L。

Wagner P H 等^[97]于 2007 年该法在饮用水 ng/L 级高氯酸盐测定中的应用, 方法分析时间为 45 min, 最低浓度最小报告限值为 0.041 $\mu\text{g/L}$ (4 mL 进样)。

3.3.3 液相色谱质谱法

在 IC/MS 应用于高氯酸盐监测的同时, 也有科研工作者将质谱与液相色谱联用来测定高氯酸盐。理论而言, 只要采用合适的离子交换色谱柱, 用相应的能进质谱的溶液洗脱即可进行 LC/MS 检测, 同时也要求使用的液相色谱仪要具有一定程度的耐碱性。与 IC/MS 相较而言, 两者方法检出限相当, 但由于采用 IC/MS 时质谱可串联在抑制电导检测器后, 且在高氯酸盐出峰前的弱保留阴离子是被切出检测系统的, 样品中大量常见阴离子和淋洗液中的大量离子不会进入 MS, 减少了 MS 的污染。但 LC/MS 技术应用更为广泛, 仪器也更普遍, 更有利于方法的推广。

3.3.3.1 基于离子交换的液相色谱质谱法

Backus M S 等^[98]将 Ionpac AG16 (2 mm \times 50 mm) 阴离子交换柱接入液相色谱, 以 5 mmol/L 的氨水为流动相, 50 μL 进样, -ESI/MS/MS 多反应监测 m/z 99 \rightarrow 83 和 m/z 101 \rightarrow 85 测定地表水, 方法检出限达 0.2 $\mu\text{g/L}$ 。

Lin S L 等^[99]使用 Oasis WAX ((2.1 mm \times 20 mm, 30 μm)) 柱阴离子交换色谱柱为在线固相萃取柱, C_{18} 柱(2.0 mm \times 150 mm, 5 μm)为反相液相色谱分析柱, 以氨水、甲酸、甲醇为梯度洗脱流动相, 进行在线固相萃取高效液相色谱串联质谱法检测瓶装水(茶)中高氯酸盐(监测离子对 m/z 99 \rightarrow 83、 m/z 99 \rightarrow 67 和 m/z 99 \rightarrow 51)。

编制组^[100]也应用高效液相色谱-电喷雾离子源-串联三重四极杆质谱法分析地表水中高氯酸盐, 建立了高效液相色谱-电喷雾离子源-串联三重四极杆质谱(HPLC-ESI-MS/MS)测定地表水中高氯酸盐的方法。以 Dionex IonPac AG20 阴离子交换柱为分析柱, 弱碱性的氨水/乙酸氨为流动相, 1.0 mL/min 的流速, 电喷雾负离子模式电离, MS/MS 串联质谱为检测器, 多反应监测(MRM)模式检测高氯酸盐。方法检出限达 0.043 $\mu\text{g/L}$, 线性范围为 0.250 $\mu\text{g/L}$, 线性相关系数为 0.9994, 该法与 US EPA method 314.0 进行比对, 结果基本吻合。

3.3.3.2 基于非极性填料色谱柱的液相色谱质谱法

采用离子交换柱作为分析柱之后, 也有科研工作者以 C_{18} 柱为分析柱, 甲醇或乙腈为流动相进行高氯酸盐的 LC/MS 检测。如金军等^[101]以 ZORBAX 300Extend C_{18} 色谱柱(2.1 mm \times 150 mm, 3.5 μm)为分析柱, 10% 甲醇水溶液为流动相, 10 μL 进样, ESI MS/MS 串联质谱为检测器, MRM 模式监测高氯酸盐 m/z 99.5 \rightarrow 82.9 离子对, 方法线性范围为 0.2 \sim 10 $\mu\text{g/L}$, 检出限为 0.15 $\mu\text{g/L}$ 。

理论而言,高氯酸盐在一般的C₁₈柱没有保留或保留很弱,若样品中含有大量基体离子,则其很难与样品基体中大量的其他阴离子进行分离,即使采用了高选择性的质谱法进行分析,也很难彻底消除基体的干扰,回收率低,因此这类方法往往要求样品基体单一或用萃取、过前处理小柱等方法去除基体离子,当然某些经过特殊的亲水处理的C₁₈也能保留高氯酸盐,通过液相的一些梯度洗脱程序也能达到高氯酸盐及其它基体阴离子分析的目的。如 Snyder S A^[102]在利用Synergi Max-RP C₁₂ (250 mm×4.6 mm, 4 μm) 色谱柱, 0.1%甲酸水溶液、甲醇溶液以0.7 mL/min梯度洗脱进行LC-MS/MS检测高氯酸盐时就采用了钡柱和氢柱去除水样中的硫酸盐和碳酸盐,当进样体积为10 μL时,该法检出限达0.021 μg/L,分析时间为22 min。

3.3.4 其他方法

也有科学工作者尝试用光谱法、电极法测定高氯酸盐。如 Hatzistavros S V 等^[103]采用阴离子选择薄膜和全反射 X 射线荧光光谱法(TXRF)测定高氯酸盐,方法将阴离子选择薄膜置于石英反应器中,再将该反应器浸入水样中使高氯酸盐吸附在薄膜上,拿出该反应器后用 TXRF 法检测,方法最低检出浓度可达 1 μg/L,在 1 μg/L~50 μg/L 范围内良好线性相关; Levitska G T 等^[104]将一种无选择性离子交换树脂——Purolite A850 丙烯酸凝胶制作成 1 cm 内径吸附柱进行高氯酸盐拉曼光谱法测定,根据吸附柱吸附的高氯酸盐量与拉曼光谱信号值之间的线性关系来定量。Nezamzadeh-Ejhi A^[105]讨论了表面活化沸石 PVC 薄膜电极测定高氯酸盐的方法,得到其定量测定范围为 7.9×10^{-6} mol/L~ 8.0×10^{-2} mol/L,检出限为 4.07×10^{-7} mol/L; Li X A 等^[106]利用高分子聚合物 PDMS 芯片吸附分离高氯酸盐后间接安培法检测高氯酸盐; Okeke C B 等^[107]将还原酶生物传感器法用于水中高氯酸盐的实时监测,他们在玻璃碳电极上涂抹带有能还原高氯酸盐的酶的离子交换涂层作为高氯酸盐敏感电极来测定高氯酸盐。

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

按《环境监测分析方法标准制修订技术导则》(HJ168-2020)要求制定本标准,本着重点突出、内容准确、数据真实、言简意赅、方法可操作性强的原则制定本标准。

(1) 方法的检出限和测定范围满足相关环保标准和环保工作的要求。

按照《环境监测分析方法标准制订技术导则》(HJ 168-2020)要求进行方法检出限和测定范围的测定。《生活饮用水卫生标准》(GB 5749-2022)表 3 扩展指标规定的高氯酸盐限值为 70μg/L,综合考虑该限值和参考国际相关环保要求,确保本标准方法能满足 GB

5749-2022 和后续可能的国内相关环保标准和环保工作的要求。

(2) 方法准确可靠, 满足各项方法特性指标的要求。

通过不同实验室间以及实验室内对标准样品、实际样品及加标回收测定的分析比对, 确保本方法准确可靠, 精密度和正确度能够满足各项方法特性指标的要求。

(3) 方法具有普遍适用性, 易于推广使用。

本标准结合了色谱技术的发展阶段和国内监测机构能力现状, 制订的水中高氯酸盐的测定方法操作简单易行, 能适应我国绝大部分环境监测及相关实验室的仪器设备、技术能力。

4.2 标准制修订的技术路线

通过查阅国内外相关文献资料, 制定条件优化方案, 确保本方法采样、前处理和测定过程所采用的试剂和仪器普遍易得、操作简便, 能够满足国内实验室的条件要求。标准编制组还进一步确定检出限、精密度、准确度和测定范围等技术特性指标及质量保证和质量控制内容, 并组织六家外部实验室进行方法验证。最终确定先进性、适用性、可操作性和实用性强的方法, 并按照工作流程叙述, 力求条理清晰、文字简洁。

制订的技术路线图, 见图 4-1。

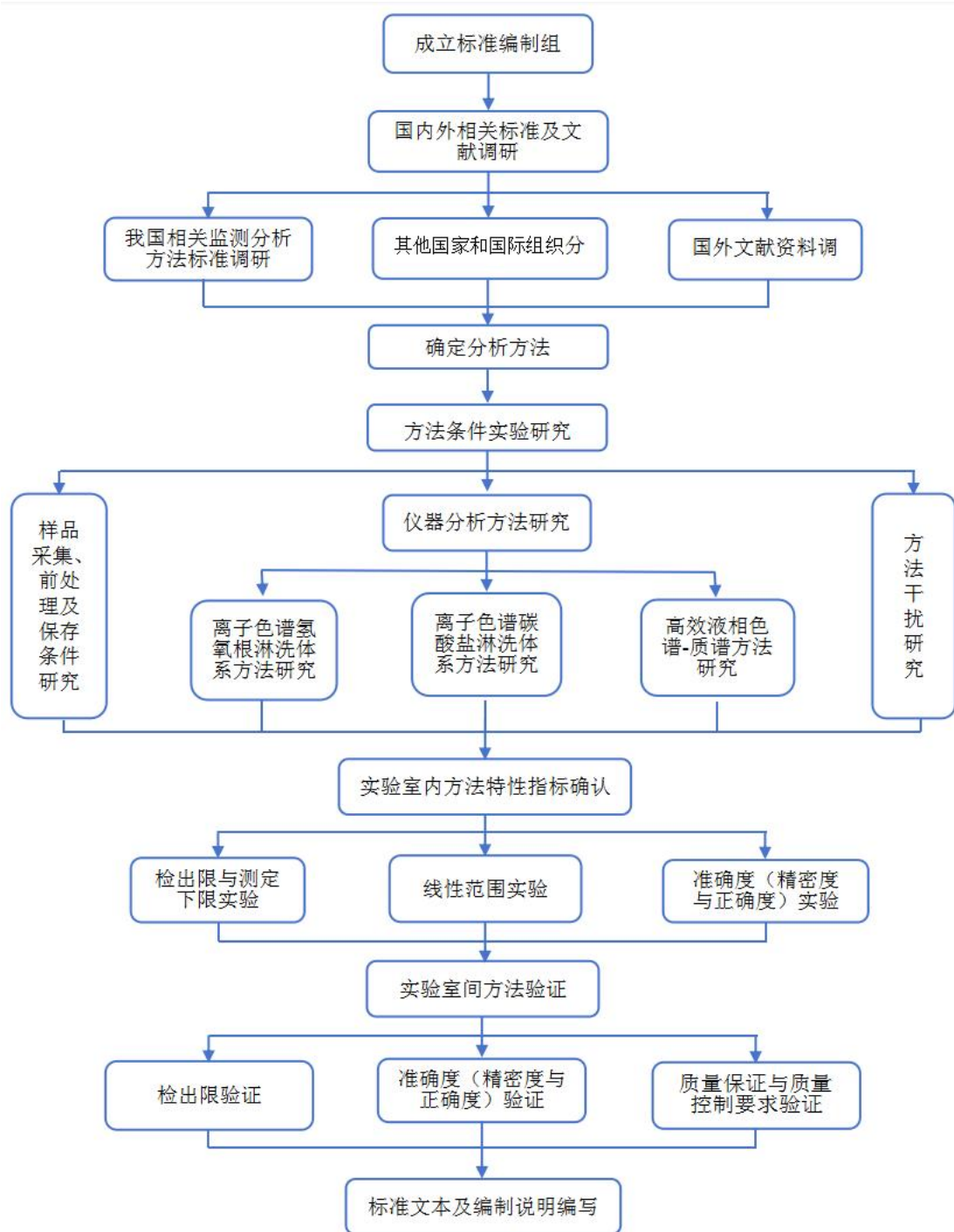


图 4-1 技术路线图

5 方法研究报告

5.1 方法研究的目标

5.1.1 方法标准适用的环境要素

本标准规定了测定地下水、地表水、生活污水和工业废水中高氯酸盐的离子色谱和高效液相色谱-质谱法。

本方法包括测试目标物的适用范围、方法原理、干扰与消除、试剂与材料、仪器和设备、样品采集和保存、样品制备、定性定量方法、结果的表示、方法准确度、质量保证和质量控制等几方面的内容，研究的主要目的在于建立既适应当前环境保护工作的需要，又满足当前实验室仪器设备要求的标准分析方法。

5.1.2 本标准拟达到的性能指标

根据编制组实验室内和 18 家验证单位实验室间的测定结果综合确定方法检出限，确保方法检出限能满足生态环境管理的需求，同时方法检出限、精密度和正确度满足实验室质量保证和质量控制要求。离子色谱法：当进样体积为 1 mL 时，氢氧根淋洗系统方法的检出限为 0.5 µg/L，测定下限为 2.0 µg/L；碳酸盐淋洗系统方法的检出限为 0.5 µg/L，测定下限为 2.0 µg/L。高效液相色谱-质谱法：当进样体积为 10 µL 时，方法的检出限为 0.05 µg/L，测定下限为 0.20 µg/L。平行样品测试结果的相对偏差应在±20%，基体加标回收率范围控制在 80%~120%之间。

5.2 规范性引用文件

本标准内容引用了下列文件或其中的条款。凡是注明日期的引用标准，仅注日期的版本适用于本标准。凡是未注日期的引用标准，其最新版本（包括所有的修改单）适用于本标准。其他文件被新文件废止、修改、修订的，新文件适用于本标准。

HJ 91.1 污水监测技术规范；HJ 91.2 地表水环境质量监测技术规范；HJ 164 地下水环境监测技术规范。

5.3 离子色谱法

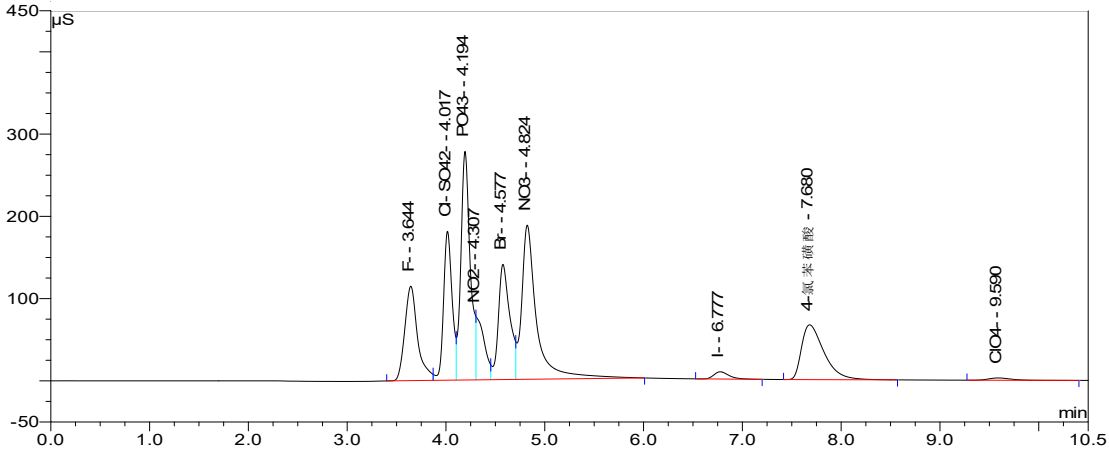
5.3.1 方法原理

样品经水相微孔滤膜过滤后，目标化合物随淋洗液进入离子色谱阴离子交换柱分离，电导检测器检测，根据保留时间定性，外标法定量。

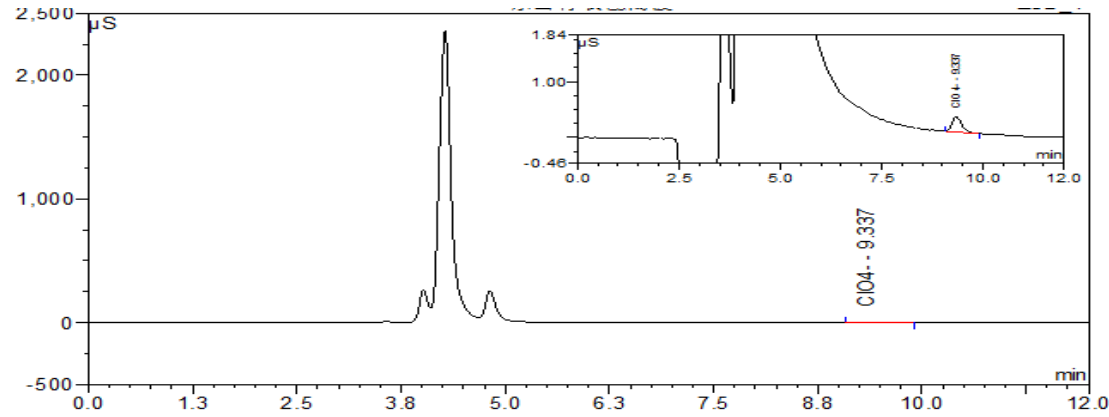
5.3.2 干扰和消除

由于高酸酸盐在离子交换色谱柱上的保留远强于一般常见阴离子，在方法推荐的色谱条件下，水中常见阴离子一般不会对其分析产生影响。EPA 314.0指出，在部分色谱分离柱上，4-氯苯磺酸会与高氯酸盐发生共淋洗。在本标准推荐的色谱条件下，氢氧根淋洗体系8种常见阴离子和4-氯苯磺酸与高氯酸盐分离色谱图以及实际样品分析图如图5-1所示，碳酸盐淋洗体系8种常见阴离子（F⁻、Cl⁻、NO₂⁻、Br⁻、NO₃⁻、HPO₄²⁻、SO₄²⁻和I⁻）和4-氯苯磺酸与高氯酸盐分离色谱图以及实际样品分析图如图5-2所示。可以看出，在两个淋洗体系下常见阴离

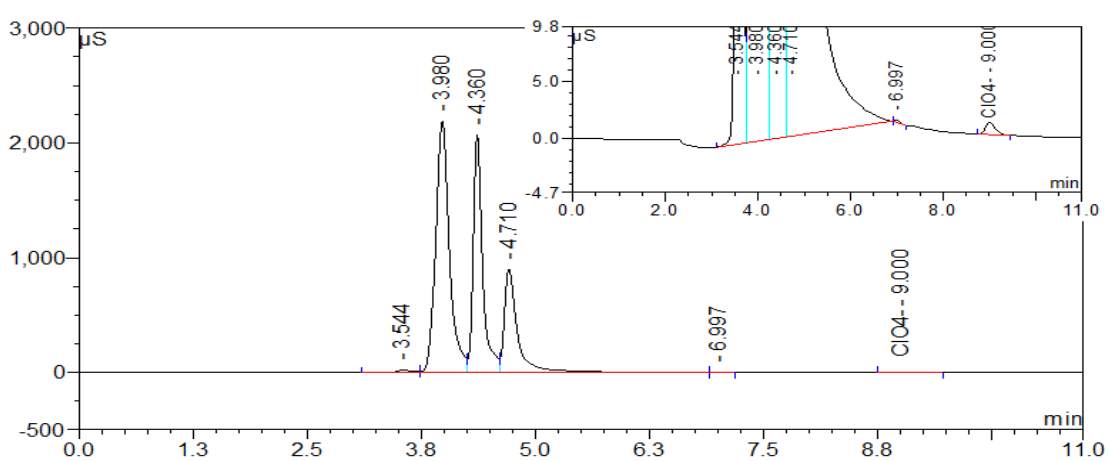
子与4-氯苯磺酸均可与高氯酸盐达到较大分离；实际样品分析分析时，水样中常见大量阴离子会产生极高响应信号，出现峰拖尾现象，但在本标准推荐的色谱条件下，其拖尾现象对高氯酸盐分析的影响在可接受范围之内，这在后续色谱条件的优化中会进一步阐述。



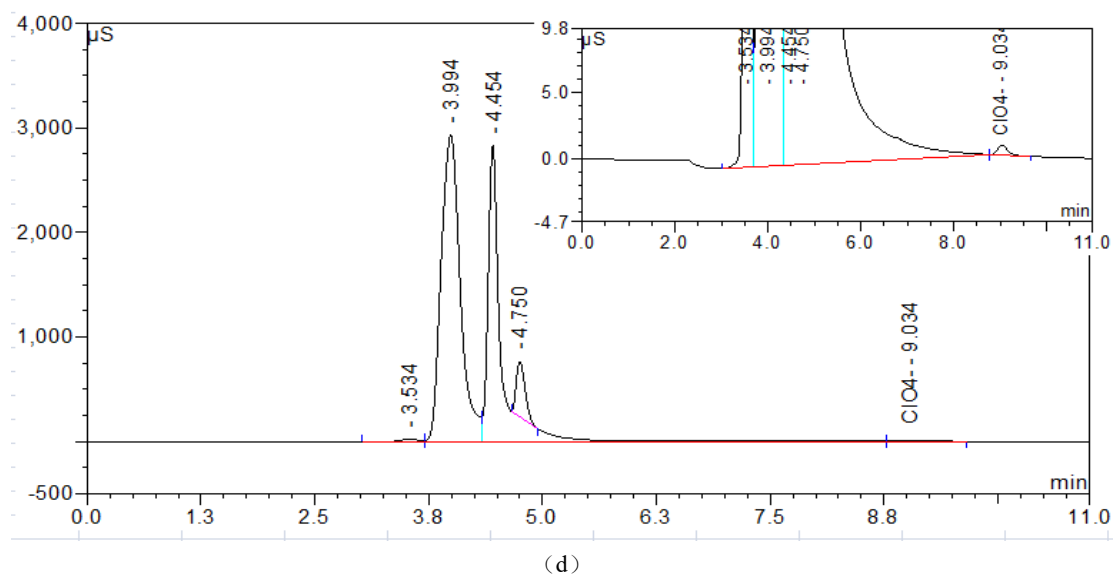
(a)



(b)

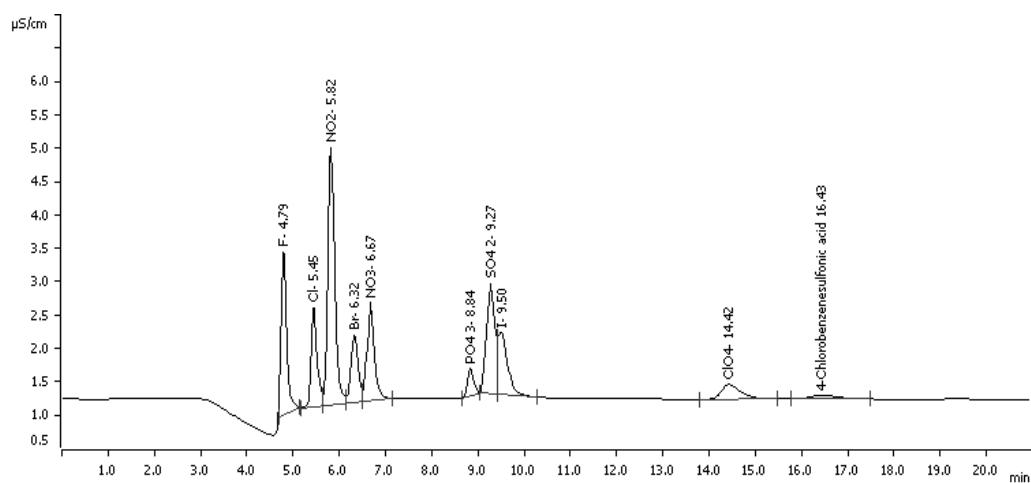


(c)

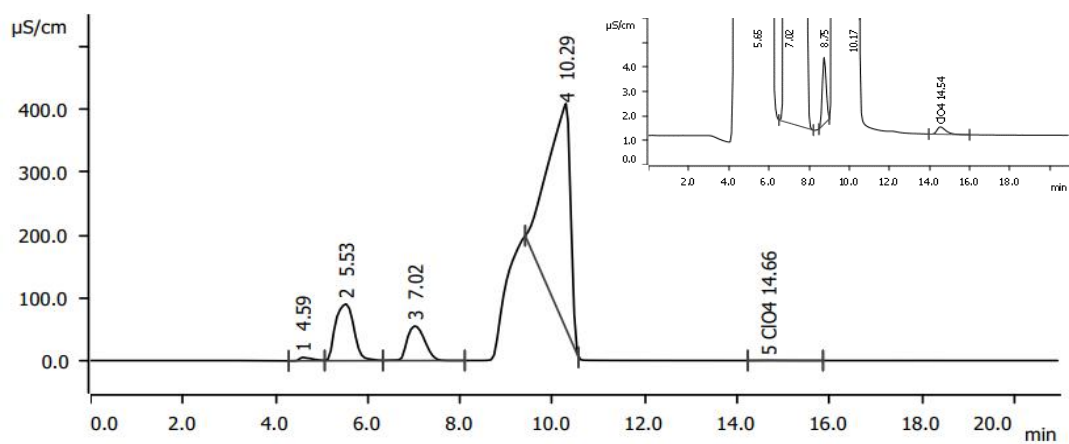


(a) 8种常见阴离子、4-氯苯磺酸与高氯酸盐标准色谱图；(b) 地表水样品分析色谱图；(c) 生活污水样品分析色谱图；(d) 工业废水样品分析色谱图

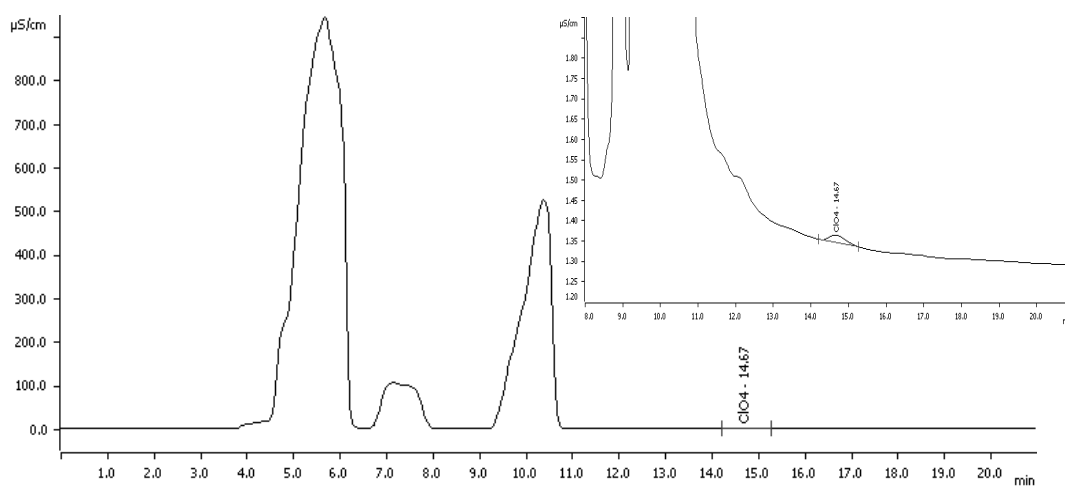
图5-1 氢氧根淋洗体系分析色谱图



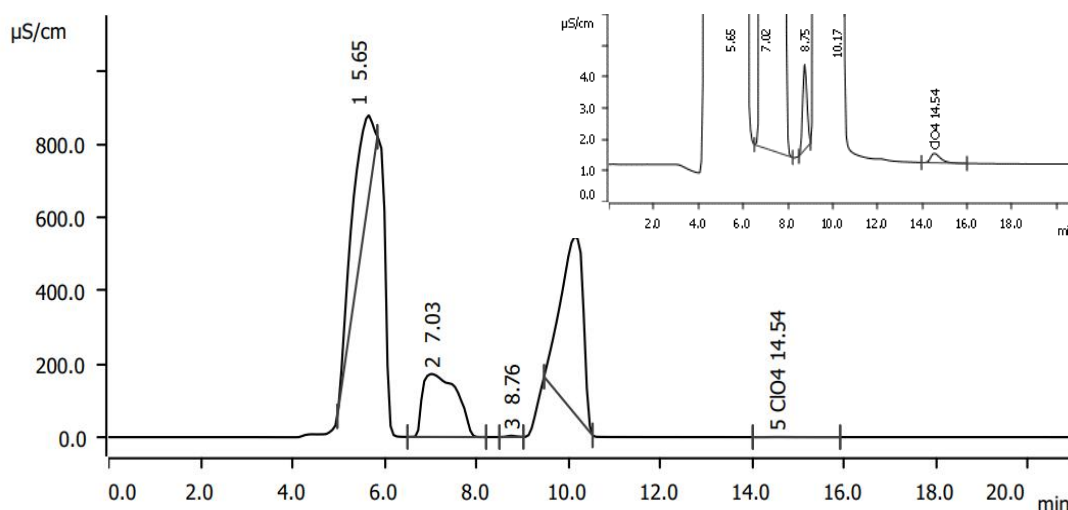
(a)



(b)



(c)



(d)

(a) 8种常见阴离子、4-氯苯磺酸与高氯酸盐标准色谱图；(b) 地表水样品分析色谱图；(c) 生活污水样品分析色谱图；(d) 工业废水样品分析色谱图

图5-2 碳酸盐淋洗体系分析色谱图

若出现保留时间与之相近的不明化合物，可通过调整淋洗液浓度、柱温或采用梯度淋洗等方式实现有效分离。

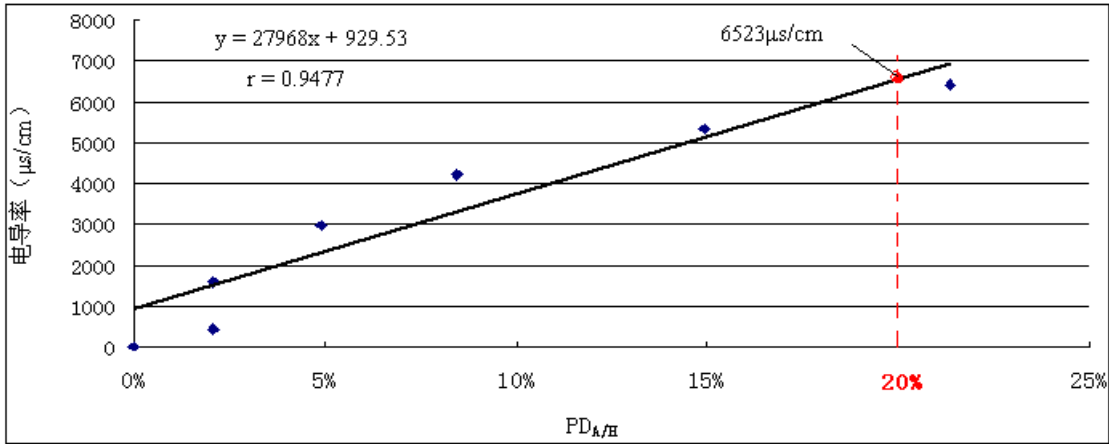
水样中含有较高浓度的重金属、过渡金属等离子和大量疏水性有机物会影响色谱分离效果，缩短色谱柱使用寿命。根据《水质 无机阴离子(F⁻、Cl⁻、NO₂⁻、Br⁻、NO₃⁻、PO₄³⁻、SO₃²⁻、SO₄²⁻)的测定 离子色谱法》(HJ 84-2016)，可用Na柱去除或减少水样中的重金属和过渡金属离子，C₁₈柱或RP柱去除或减少水样中的疏水性化合物。

水样中含有极高浓度的硫酸根离子和氯离子，导致样品基线拖尾严重，影响高氯酸盐的分析，可采用Ba柱、Ag柱串联Na柱消除或降低影响。《生活饮用水标准检验方法 第5部分：无机非金属指标》(GB/T 5750.5-2023)高氯酸盐的测定指出，当SO₄²⁻浓度大于300 mg/L时，

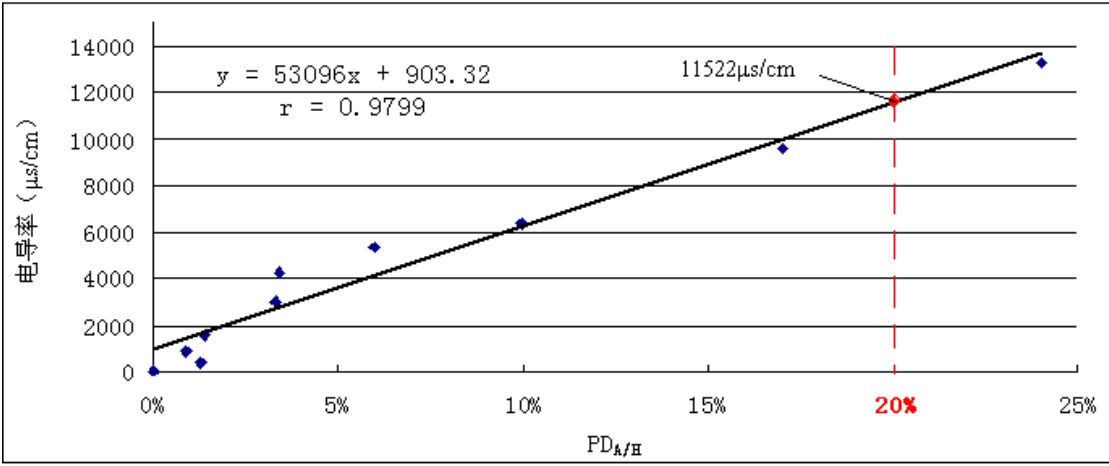
可用Ba柱降低硫酸盐的浓度再行测定。编制组还讨论了氢氧根体系不同含量的基体离子对测定下限附近浓度（4 μg/L）以及US EPA生活饮用水卫生标准限值浓度（15 μg/L）的高氯酸盐分析的影响。实验时，稀释混合常见阴离子贮备液（MCASS）配制成含Cl⁻、SO₄²⁻、HCO₃⁻ 50 mg/L、100 mg/L、200 mg/L、400 mg/L、600 mg/L、800 mg/L、1000 mg/L的常见阴离子混合使用液，配制该使用液的同时加入一定量的高氯酸盐标准溶液，使之均含4 μg/L和15 μg/L的高氯酸盐，再逐一进样分析。记录各样品峰面积峰高，并计算各自A/H比（峰面积与峰高的比值），再根据下列公式计算PD值。

$$PD = \frac{A_{\text{标}}/H_{\text{标}} - A_{\text{基体}}/H_{\text{基体}}}{A_{\text{标}}/H_{\text{标}}}$$

PD 值<20%时，我们认为基体离子对高氯酸盐的分析影响不大。以 PD 值为横坐标，各基体离子浓度对应电导率为纵坐标绘制线性曲线，4 μg/L 对应 PD 图见图 5-3（a），15 μg/L 对应 PD 图见图 5-3（b）。



(a)



(b)

(a) 高氯酸盐浓度4 $\mu\text{g/L}$; (b) 高氯酸盐浓度15 $\mu\text{g/L}$

图5-3 基体离子对高氯酸盐分析的影响

查曲线得到PD值为20%对应的基体离子电导率,可以得出浓度为4 $\mu\text{g/L}$ 的高氯酸盐分析时, <6523 $\mu\text{S/cm}$ 基体不会对其产生影响; 浓度为15 $\mu\text{g/L}$ 的高氯酸盐分析时, <11522 $\mu\text{S/cm}$ 基体不会对其产生影响。

5.3.3 试剂和材料

除非另有说明,分析时均使用符合国家标准的分析纯试剂,实验用水为不含目标化合物,且电阻率 $\geq 18.2 \text{ M}\Omega\cdot\text{cm}$ (25 $^{\circ}\text{C}$)的去离子水。

(1) 氢氧化钾 (KOH): 优级纯。

(2) 碳酸钠 (Na_2CO_3): 优级纯。

使用前应于 105 $^{\circ}\text{C}$ \pm 5 $^{\circ}\text{C}$ 干燥 2 h, 置于干燥器内保存。

(3) 碳酸氢钠 (NaHCO_3): 优级纯。使用前应置于干燥器内平衡 24 h。

(4) 甲醇 (CH_3OH): 色谱纯。

(5) 高氯酸盐标准贮备液: $\rho(\text{ClO}_4^-) = 1000 \text{ mg/L}$ 。

直接购买有证标准溶液,保存条件和保存时间按照证书要求保存。使用时应恢复至室温,并摇匀。

(6) 高氯酸盐标准使用液: $\rho(\text{ClO}_4^-) = 1.00 \text{ mg/L}$ (参考浓度)。

将高氯酸盐标准贮备液按需要用水逐级稀释配制成所需浓度。标准使用液于 4 $^{\circ}\text{C}$ 以下冷藏、密封可保存 1 个月。

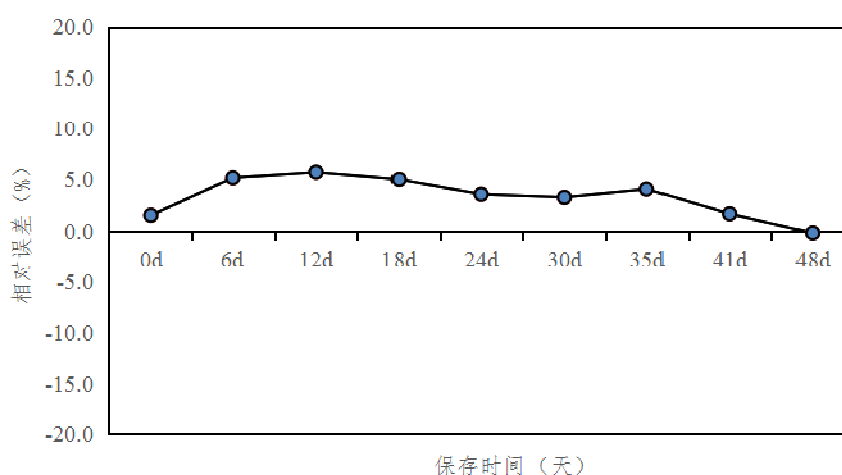


图5-4 标准使用液保存时间实验结果

本标准对 1.00 mg/L 的高氯酸盐标准使用液,在 0 $^{\circ}\text{C}$ ~4 $^{\circ}\text{C}$ 密封避光冷藏条件下进行保存实验,实验结果见图 5-4。可见,标准使用液在 51 天内 0 $^{\circ}\text{C}$ ~4 $^{\circ}\text{C}$ 密封避光冷藏 (上部留空),

相对误差在 $\pm 10\%$ 以内（ $-0.2\%\sim 5.7\%$ ），变化较小。《生活饮用水标准检验方法 第5部分：无机非金属指标》（GB/T 5750.5-2023）中离子色谱法 10.0 mg/L 的高氯酸盐中间使用液在 $0^{\circ}\text{C}\sim 4^{\circ}\text{C}$ 冷藏，规定的保存时间为 30 天；其液相色谱-质谱的方法，规定的标准使用液 1.00 mg/L 在 $0^{\circ}\text{C}\sim 4^{\circ}\text{C}$ 密封避光冷藏保存时间为 1 个月。结合实验结果和 GB/T 5750.5-2023 规定，确定本标准 1.00 mg/L 标准使用液在 $0\sim 4^{\circ}\text{C}$ 密封避光冷藏（上部留空），保存时间为 1 个月。

（7）氢氧根淋洗液： $\rho(\text{KOH})=40\text{ mmol/L}$ （参考浓度）。

准确称取 4.4800 g 氢氧化钾，溶于少量水中，全量转移至 2000 mL 容量瓶中，用水定容至刻线，混匀后立即转移至淋洗液瓶。

（8）碳酸盐淋洗液： $\rho(\text{Na}_2\text{CO}_3)=4.0\text{ mmol/L}$ ， $\rho(\text{NaHCO}_3)=1.7\text{ mmol/L}$ （参考浓度）。

准确称取 0.8480 g 碳酸钠和 0.2856 g 碳酸氢钠，溶于少量水中，全量转移至 2000 mL 容量瓶，用水定容至刻线，混匀后转移至淋洗液瓶。

注：淋洗液也可根据仪器及色谱柱使用说明书配制，或使用淋洗液在线发生装置自动生成。

（9）水系微孔滤膜：孔径 $0.22\text{ }\mu\text{m}$ ，醋酸纤维、尼龙、聚四氟乙烯、聚乙烯及聚醚砜等材质。

5.3.4 仪器和设备

（1）样品瓶：聚乙烯等塑料材质或玻璃材质，容积至少 40 mL 。

（2）离子色谱仪：具有电导检测器、抑制器。若使用梯度淋洗，应配有淋洗液在线发生装置或二元及以上梯度泵。

（3）阴离子色谱柱I：填料为聚苯乙烯/二乙烯基苯、聚乙基乙烯基苯/二乙烯基苯，具有季铵盐离子交换基团，配相应阴离子保护柱，或其他等效阴离子色谱柱，适用于氢氧根淋洗液。参考规格为 250 mm （柱长） $\times 4\text{ mm}$ （内径）， $7.5\text{ }\mu\text{m}$ （粒径）。

（4）阴离子色谱柱II：填料为聚苯乙烯/二乙烯基苯、聚乙烯醇等高聚物基质，具有季铵盐离子交换基团，配相应阴离子保护柱，或其他等效阴离子色谱柱，适用于碳酸盐淋洗液。参考规格为 250 mm （柱长） $\times 4\text{ mm}$ （内径）， $9\text{ }\mu\text{m}$ （粒径）。

（5）注射器： $1\sim 10\text{ mL}$ 。

（6）离子净化柱：Na 柱、Ba 柱、Ag 柱，规格 $1\text{ g}\sim 2.5\text{ g}$ 。

（7）疏水性有机物净化柱： C_{18} 或同类净化柱，规格 $0.5\text{ g}\sim 2.0\text{ g}$ 。

（8）容量瓶： 10 mL 、 1000 mL 、 2000 mL ，玻璃材质。

（9）一般实验室常用仪器和设备。

5.3.5 样品

5.3.5.1 样品的采集

按照 HJ 91.1、HJ 91.2 和 HJ 164 的相关规定采集样品。ISO 19340:2017 和 EPA 314.0 都提到，厌氧菌会降解高氯酸盐，因此使用样品瓶采集，采样时不采满，顶部至少流出三分之一的空隙，以避免厌氧微生物降解高氯酸盐。

编制组对采样瓶材质进行了考察。实验分别取地表水、生活污水和工业废水三类水样加不同浓度水平标准溶液，使高氯酸盐初始浓度分别为 4.3 $\mu\text{g/L}$ 、10.3 $\mu\text{g/L}$ 和 180 $\mu\text{g/L}$ 。分别用聚丙烯塑料瓶（PP）、聚乙烯塑料瓶（PE）、聚对苯二甲酸乙二醇酯塑料瓶（PET）和透明玻璃瓶（G）在 0℃~4℃密封冷藏保存条件下，上述各样品，于 0d、3d、9d 和 30d 后对样品进行跟踪测试，测定结果与初始测定结果进行比较，根据其浓度变化情况，研究确定不同材质容器对实际样品中高氯酸盐样品保存的影响。

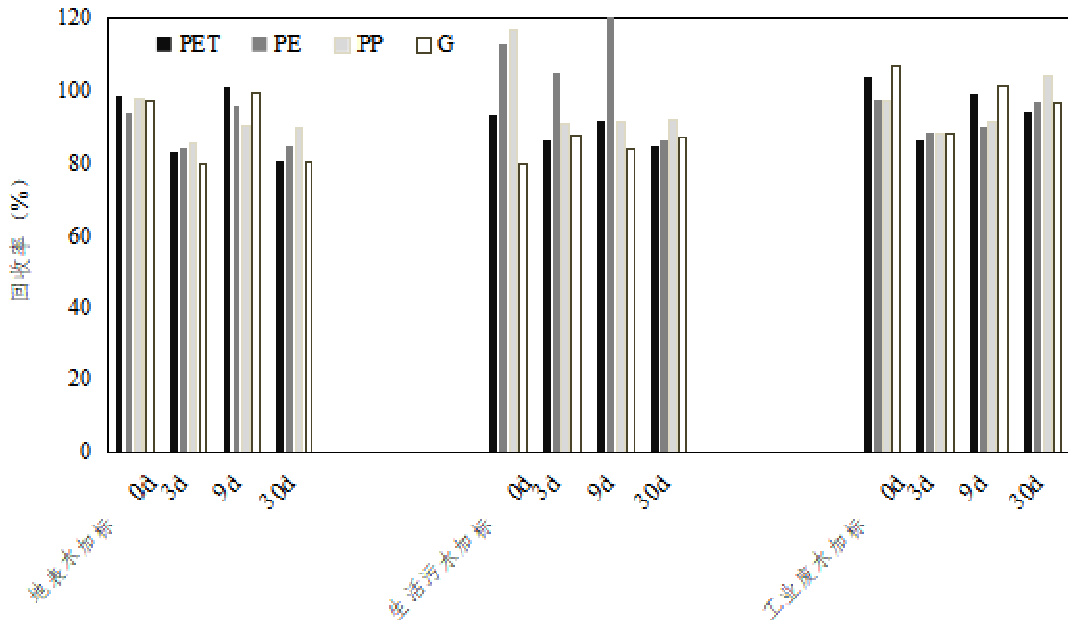


图 5-5 采样瓶材质选择实验结果

如图 5-5 所示，用 PP、PE、PET 和 G 四种不同材质采样瓶保存水样的高氯酸盐回收率呈现及其相似的变化趋势，且回收率水平相当。因此，PP、PE、PET 和玻璃瓶均可用于保存高氯酸盐样品。

5.3.5.2 样品的运输与保存

采集后的样品应于 0℃~4℃密封冷藏运输和保存。

编制组对样品保存时间进行了考察。分别取地表水、生活污水和工业废水三类水样加不同浓度水平标准溶液进行常温和冷藏密封保存（上部留空）进行保存实验，高氯酸盐初始浓度分别为 4.3 $\mu\text{g/L}$ 、10.3 $\mu\text{g/L}$ 和 180 $\mu\text{g/L}$ 。采用 PP 瓶在常温（15℃~20℃）和 0℃~4℃密封冷藏条件下保存上述各样品，连续监测 48 d，研究各样品中高氯酸盐在不同保存时间下

的稳定性。

如图 5-6 和 5-7 所示，在常温和冷藏条件下：地表水和生活污水加标样品在 41 天内回收率在 85%以上；工业废水（高浓度水平）在 48 d 内回收率在 90%以上。《生活饮用水标准检验方法 第 5 部分：无机非金属指标》（GB/T 5750.5-2023）中，样品在 0℃~4℃冷藏密封的保存条件下，保存时间为 28 天。结合实验结果和 GB/T 5750.5-2023 规定，本标准规定样品在 0℃~4℃密封冷藏保存条件下，保存时间为 28 天。

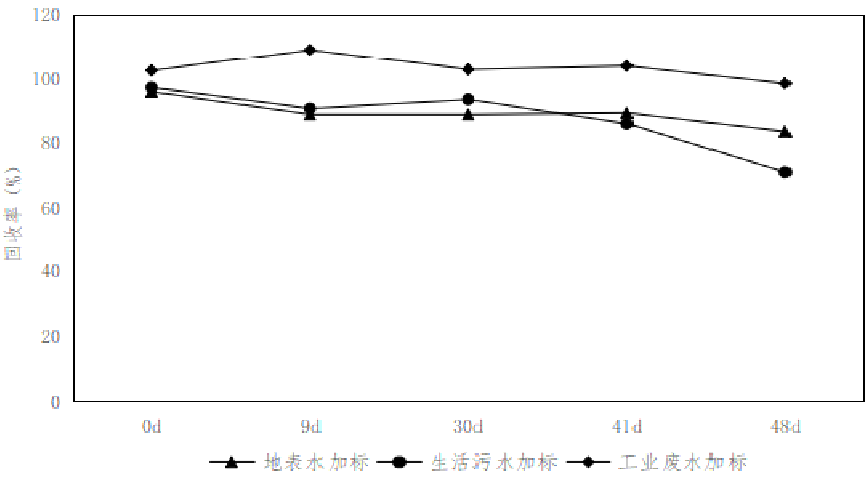


图5-6 样品常温保存时间影响实验结果

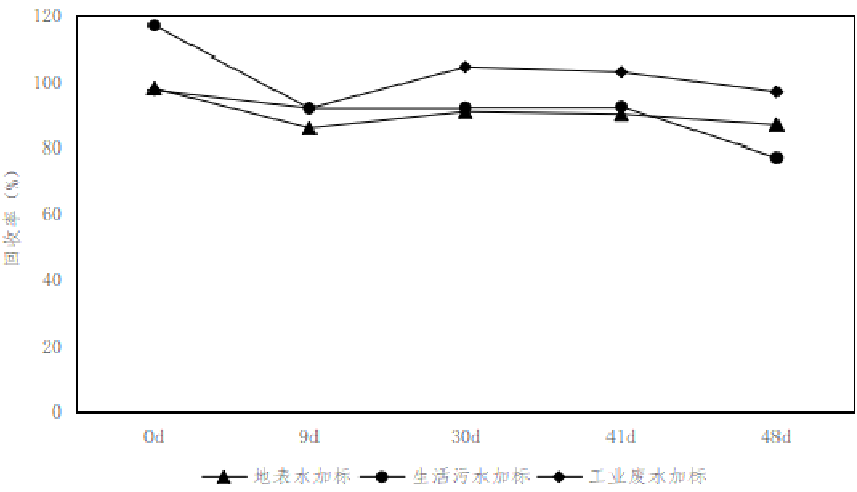


图5-7 样品冷藏保存时间影响实验结果

实际上，高氯酸盐的保存时间远不止于此。如前第2.1.1节所述，高氯酸盐是广义的最微弱的氧化剂，其强氧化性只能在高浓度的强酸条件下形成高氯酸才能表现出来。因此，高氯酸盐具有极高的稳定性，特别是其处于低浓度时，常见的强还原剂很难将其还原，除了厌氧条件的特殊的微生物，一般的微生物、植物、动物等也很难将其还原降解，是水中一类持久

性污染物。本标准在进行实验室间方法验证时发现，在采样后的120天，水中高氯酸盐的含量仍然变化不大。

5.3.5.3 试样的制备

样品经水系针式微孔滤膜过滤后直接测定。

水样需用0.22 μm 水系微孔滤膜过滤器过滤，以除去颗粒物和部分杂质，保护色谱柱。实验对采用不同材质的水系微孔滤膜过滤高浓度生活污水（样品加标）和低浓度地表水样品的影响进行了考察，实验结果如图5-8所示。可以看出，采用尼龙、聚醚砜、聚四氟乙烯、聚丙烯和醋酸纤维滤膜对高氯酸盐分析均无明显影响。

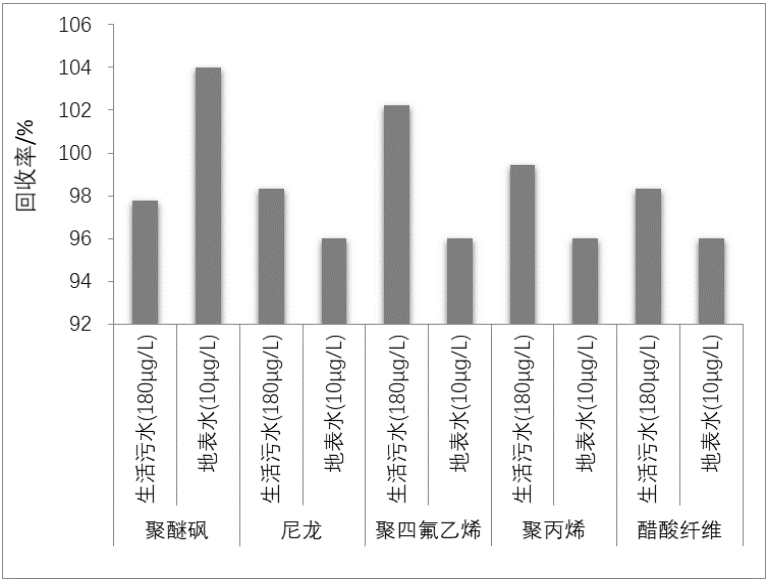


图 5-8 过滤微孔滤膜对高氯酸盐分析的影响

同时，为了避免过滤时润洗不够对分析产生影响，应弃去初滤液，收集后续滤液待测。对于未知浓度样品，可根据样品性质酌情进样分析，如果浓度较高再根据所得结果选择适当的稀释倍数重新进样分析。

若存在重金属及过渡金属含量较高，可使用Na柱净化处理。先用注射器抽取10 mL实验用水通过离子净化柱进行洗涤，静置10 min以上。然后用注射器吸取适量样品通过净化柱，弃去最初流出液后，收集流出液过滤后测定。

若存在过量硫酸根离子和氯离子影响高氯酸盐分析，可使用Ba柱串联Na柱去除或减少硫酸根离子，Ag柱串联Na柱去除或减少氯离子。操作与Na柱的使用相同。

若样品中疏水性有机物含量较高，可用C₁₈或同类疏水性有机物净化柱处理。先用注射器抽取5 mL甲醇通过疏水性有机物净化柱进行洗涤，再用注射器抽取10 mL实验用水通过净化柱，静置10 min以上。用注射器吸取适量样品通过净化柱，弃去最初流出液后，收集流出液过滤后测定。

注:甲醇、实验用水以及样品通过净化柱时,速度均不宜过快,流速宜控制在每秒1滴~2滴,或按照产品说明书操作。

为了考察预处理柱是否会影响样品中高氯酸盐的浓度,实验以生活污水和地表水分别加标来模拟高浓度样品和低浓度样品,过Na柱、Ba柱、Ag柱和C₁₈,考察预处理柱对不同基质低、高浓度高氯酸盐样品分析的影响,结果见图5-9。可以看出,采用Na柱、Ba柱、Ag柱和C₁₈进行样品预处理后,高氯酸盐回收率在80%~120%之间,对分析均无明显影响。

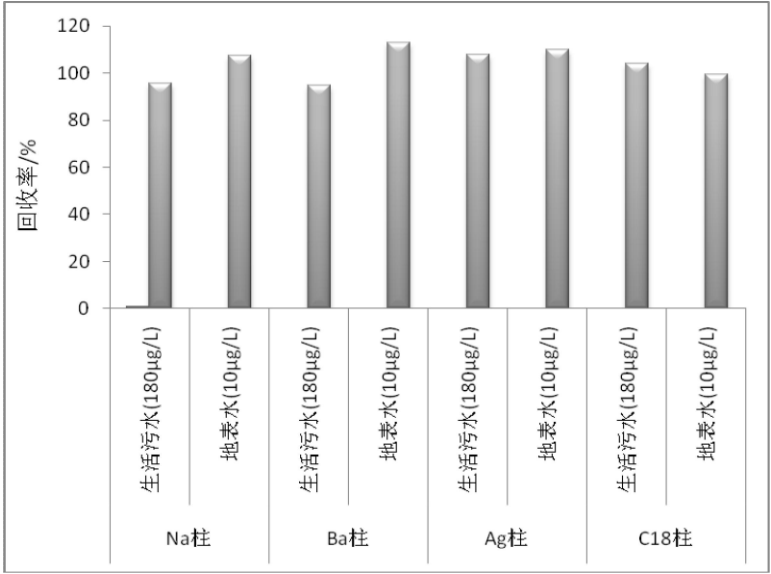


图 5-9 水样预处理柱对高氯酸盐分析的影响

5.3.5.4 空白试样的制备

以实验用水代替样品,按照与试样制备相同的步骤进行空白试样的制备。

5.3.6 分析步骤

5.3.6.1 分析条件的优化

5.3.6.1.1 色谱柱的选择

离子色谱色谱柱的分离方式主要有三种:离子交换色谱、离子排斥色谱和离子对色谱。离子交换分离基于离子交换树脂上可离解的离子与流动相中具有相同电荷的溶质离子之间进行可逆交换,交换树脂的功能基主要是季铵基;离子排斥色谱包括空间排阻和吸附过程,固定相主要是高容量的磺化聚苯乙烯/二乙烯基苯离子交换树脂;离子对色谱的固定相主要是弱极性和高比表面积的中性多孔树脂或十八烷基键合的硅胶,常用于对表面活性的阴阳离子及金属络合物的分离。对于本标准,因实际样品中常规阴离子与高氯酸盐共存,离子交换色谱是对其最为适用的。

在离子交换进行的过程中,淋洗液连续提供与固定相离子交换位置的相同电荷的离子并

保持平衡。进样之后，样品离子与淋洗离子竞争固定相上的电荷位置，样品离子暂时被固定相保留，经过一段时间，被保留的离子又被淋洗液中的淋洗离子置换，并从柱上被洗脱。样品中不同离子与固定相电荷之间的作用力不同，被固定相保留的程度不同，因此样品中不同的离子在通过色谱柱后可得到分离。影响色谱柱分离效果的因素有固定相的组成、离子交换功能基的类型与结构、柱容量、固定相颗粒的大小等。

高氯酸盐的测定往往伴随着常见无机阴离子的干扰，需根据高氯酸盐的性质以及色谱柱本身的特点来筛选色谱柱。经过市场调研以及文献查阅，发现市场占有率较高的国产和进口色谱柱生产厂家均有可应用于水中高氯酸盐测定的相应柱型。其中，填料为聚苯乙烯/二乙烯基苯、聚乙烯醇等高聚物基质，具有季铵盐离子交换基团的色谱柱，适用于碳酸盐淋洗液；填料为聚苯乙烯/二乙烯基苯、聚乙基乙烯基苯/二乙烯基苯，具有季铵盐官能团的色谱柱，适用于氢氧根淋洗液。

根据实验研究结果以及文献资料总结，列出了市售常见适用于分析高氯酸盐的色谱柱类型，如表 5-1 所示。结合现有实验条件，编制组对这些色谱柱分析高氯酸盐的实验效果进行了确认，见图 5-1、图 5-10~图 5-13。经验证，以上 5 种色谱柱均可用于水中高氯酸盐的测定。说明填料为聚苯乙烯/二乙烯基苯、聚乙烯醇等高聚物基质，具有烷基季铵或烷醇季铵等官能团的色谱柱，均适用于水中高氯酸盐的测定。

表5-1 常见用于高氯酸盐分析色谱柱用途与目标应用

序号	色谱柱型号	简要介绍	应用目标	备注	ClO ₄ ⁻ 分析实际效果图
1	赛默飞 AS20	填料：二乙烯基苯交联的超微孔聚乙炔基铵聚合物，季铵基烷醇功能基团；柱容量 310μeq；柱填料粒径：7.5μm；低疏水性，色谱柱容量高，适合大体积进样分析。	适合测定各种基质中的碘化物、硫氰酸盐、硫代硫酸盐和高氯酸盐等极性分子的测定。	进口，氢氧根体系	图 5-1 (a)
2	赛默飞 AS19	填料：二乙烯基苯交联的超微孔聚乙炔基铵聚合物，季铵基烷醇功能基团；柱容量 240μeq，柱填料粒径：7.5μm；低疏水性。	适合亚氯酸盐、溴酸盐、氯酸盐等卤氧化物和常见无机阴离子的测定。	进口，氢氧根体系	图 5-10
3	瑞士万通 Metrosep A supp 4	填料：季铵基聚乙烯醇，柱容量 37 μmol (Cl ⁻)，柱填料粒径 9μm，分离性能好，适合废水的分析。	适合无机阴离子和有机小离子的分析。	进口，碳酸盐体系	图 5-11
4	青岛盛瀚 SH-AC-12A	填料：55%聚苯乙烯-二乙烯基苯聚合物，表面接枝型；柱填料粒径 12μm；理论塔板数>15000SO ₄ ²⁻ /米；有机溶剂兼容性 100%；PH 耐受范围 PH0~14。	主要用于抑制电导法进行溴酸盐、常规阴离子色谱及某些有机酸如草酸、酒石酸的分析。	国产，氢氧根体系	图 5-12
5	青岛普仁 PRA-20	填料：55%聚苯乙烯-二乙烯基苯聚合物，表面接枝型；柱填料粒径 12μm；理论塔板数>15000SO ₄ ²⁻ /米；有机溶剂兼容性，可耐低于 10%的乙醇或甲醇；PH 耐受范围 PH3~12。	适合无机阴离子F ⁻ 、Cl ⁻ 、NO ₂ ⁻ 、Br ⁻ 、NO ₃ ⁻ 、HPO ₄ ²⁻ 、SO ₄ ²⁻ 等无机阴离子的分析	国产，碳酸盐体系	图 5-13

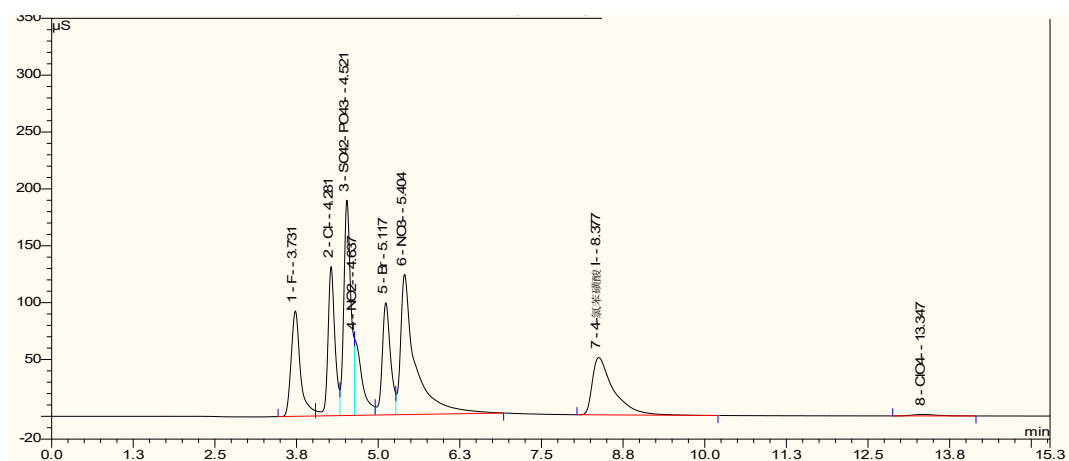


图5-10 Dionex AS19色谱柱高氯酸盐分析谱图

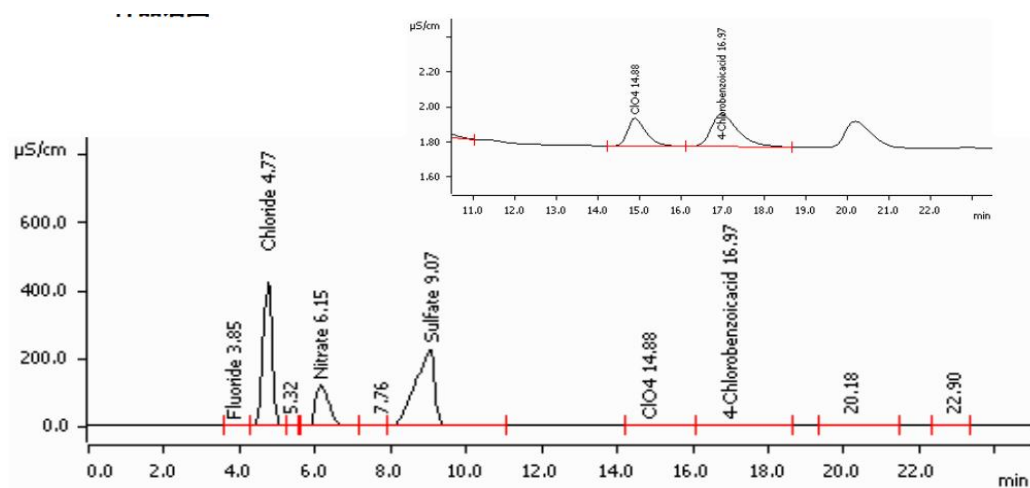


图5-11 瑞士万通Metrosep A supp 4色谱柱高氯酸盐分析标准谱图

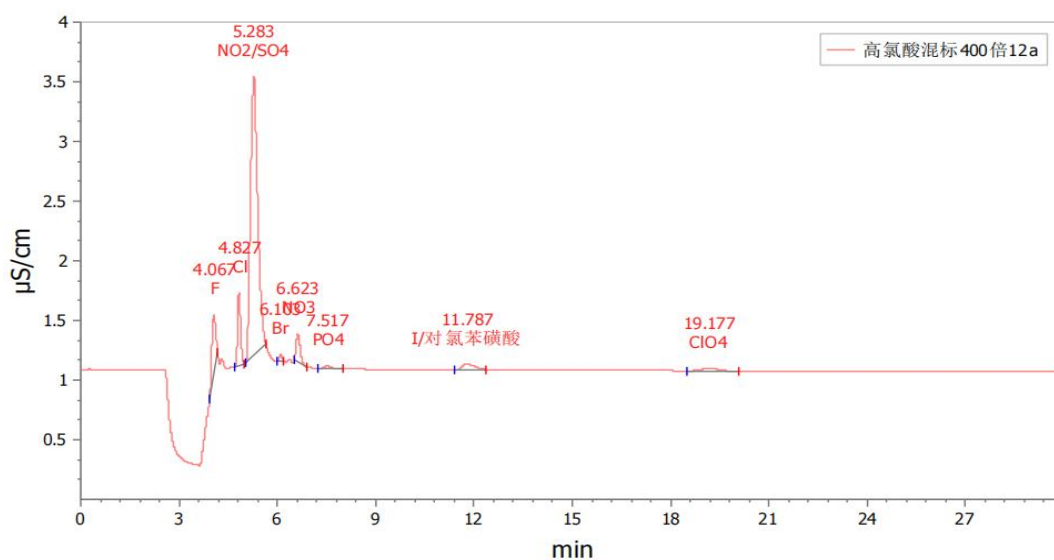


图5-12 青岛盛瀚SH-AC-12A色谱柱高氯酸分析标准谱图

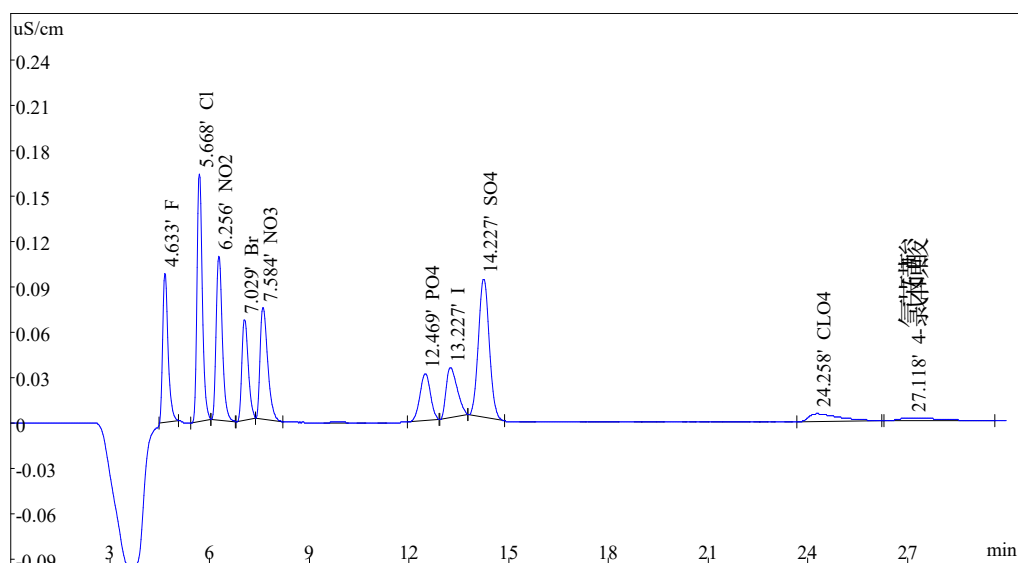


图5-13 青岛普仁PRA-20色谱柱高氯酸盐分析标准谱图

5.3.6.1.2 淋洗液种类的选择

现代离子色谱中，淋洗离子的选择只限于通过抑制反应之后能够生成低电导的化合物。目前，抑制型电导检测器检测阴离子的典型淋洗液主要有碳酸盐体系和氢氧根体系，前者的淋洗液为碳酸钠、碳酸氢钠或两者的混合溶液，其抑制产物是弱电解质 H_2CO_3 ；后者的淋洗液为氢氧化钠或氢氧化钾，其抑制产物为 H_2O 。

在既定的色谱柱条件下，淋洗液的强度决定了淋洗液能否将目标化合物洗脱下来，是淋洗液选择最主要的依据。就淋洗强度来说，氢氧化钠和氢氧化钾的洗脱能力较碳酸钠/碳酸氢钠弱，一般用于阴离子的淋洗时往往需要使用较大浓度（如 20~30 mmol/L）来增强其洗脱能力，达到洗脱目的。而碳酸钠/碳酸氢钠则一般用较小浓度（如几 mmol/L）的混合液就可以达到洗脱目的。高氯酸盐属于强保留离子，与常见阴离子相比，相同的淋洗液更难将其洗脱下来。因此，在进行高氯酸盐分析时应再加大氢氧化钠/钾的浓度，调整强洗脱能力的碳酸钠与较弱洗脱能力的碳酸氢钠之间的比例，来实现高氯酸盐的分析，氢氧根体系和碳酸盐体系均可用于高氯酸盐的分析。

5.3.6.1.3 淋洗液浓度的选择

通常，淋洗液浓度对分析的影响主要体现在对保留时间和峰宽的影响上，对灵敏度影响不大。淋洗液的浓度对不同的离子的保留时间影响不一样，就同一离子来说，淋洗液浓度越低，保留时间越长。因此，在选择好淋洗液种类后，应根据目标化合物在色谱柱上的保留性质，及具体实验结果，确定淋洗液的浓度，以达到在较短分析时间内，目标化合物与其他干扰离子能得到有效分离，从而实现定量分析。

(1) 氢氧根淋洗体系

对于氢氧根淋洗体系，改变氢氧化钠/钾的浓度，可以得到不同强度的淋洗液。实验考察了氢氧根淋洗体系市场占有率较高的国内外 2 种品牌的离子色谱仪和其适于分离测定高氯酸盐的色谱柱，供不同实验室根据自己的实际条件进行参考。

1) Dionex AS20 (250×4 mm) 色谱柱，使用氢氧根淋洗体系，以 40 mmol/L KOH 为淋洗液，进样量 1000 μ L，流速 1.2 mL/min，柱温 50℃，测定混合离子标准溶液和实际样品，如图 5-1 所示。

2) 青岛盛瀚 SH-AC-12A 色谱柱，使用氢氧根淋洗体系，以 30 mmol/L KOH 为淋洗液，进样量 1000 μ L，流速 0.5 mL/min，柱温 35℃，测定混合离子标准溶液。常见阴离子和干扰离子与高氯酸盐分离色谱图如图 5-12 所示。

高氯酸盐分析时，不仅高氯酸盐与各干扰基体离子分离度以及高氯酸盐分析的灵敏度需要讨论，基体离子拖尾对高氯酸盐电导信号的影响程度也极为重要，而基体离子拖尾对低浓度的影响尤为大。因此，以下以 Dionex AS20 色谱柱为例，改变淋洗液浓度讨论氢氧根淋洗体系淋洗液浓度对高氯酸盐分析上述 2 个方面的影响，考察分离度的同时也研究了实际样品分析时大量干扰离子对低浓度高氯酸盐（10 倍检出限为例）分析的影响，实验结果如表 5-2 所示。可以看出，KOH 淋洗液浓度对低浓度（5 μ g/L）高氯酸盐灵敏度影响不大，地表水样品加标回收率在 80.0%~102%之间，在测试的 KOH 浓度点下，高氯酸盐均能与已知干扰离子达到基线分离，但随着 KOH 淋洗液浓度从 60 mmol/L 降低到 15 mmol/L，高氯酸盐保留时间从 7.2 min 增加到 20.1 min。综合考虑高氯酸盐与已知干扰离子分离情况和分析时间，采用 40 mmol/L KOH 作为氢氧根淋洗体系的淋洗液浓度。

表5-2 Dionex AS20色谱柱淋洗液浓度对高氯酸盐分析的影响

KOH浓度 (mmol/L)	5 μ g/L ClO ₄ ⁻ 峰面积 (μ S/min)	高氯酸 盐RT (min)	地表水 +5 μ g/L回收 率 (%)	与最近干 扰离子分离度	结果
60	0.0194	7.2	90.0	5.5, 图5-14	分析时间短, 分离度高, 回收率 好
50	0.0197	8.0	88.8	6.2, 图 5-15	分析时间短, 分离度高, 回收率 较好
40	0.0205	9.6	98.0	6.5, 图 5-1(a)	分析时间短, 分离度高, 回收率 好
30	0.0195	11.1	98.0	7.5, 图 5-16	分析时间较短, 分离度高, 回收 率好
20	0.0201	15.5	80.0	8.4, 图 5-17	分析时间较长, 分离度高, 回收 率较好
15	0.0196	20.1	102	2.6, 图 5-18	分析时间长, 分离度好, 回收率 好

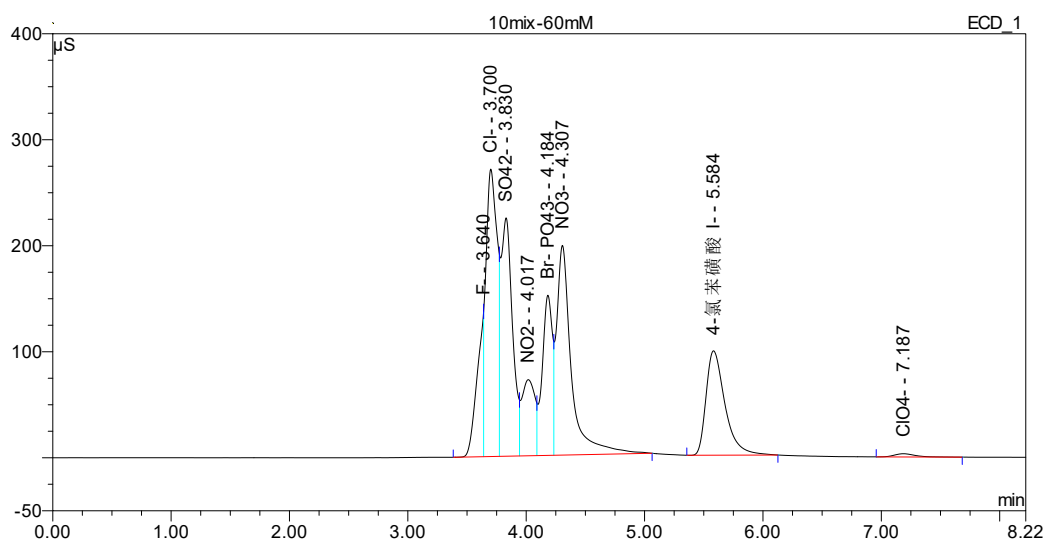


图5-14 10种混合离子标准谱图-60 mmol/L KOH

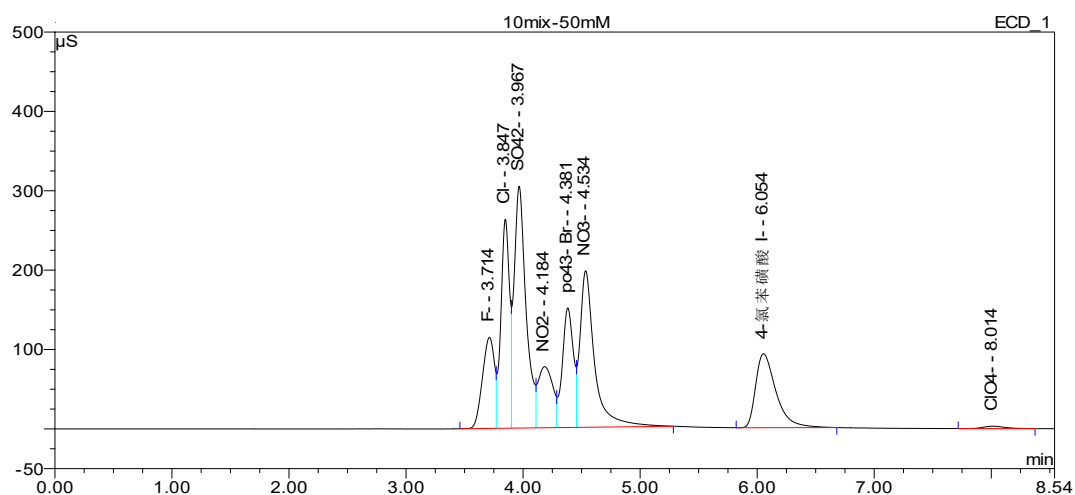


图5-15 10种混合离子标准谱图-50 mmol/L KOH

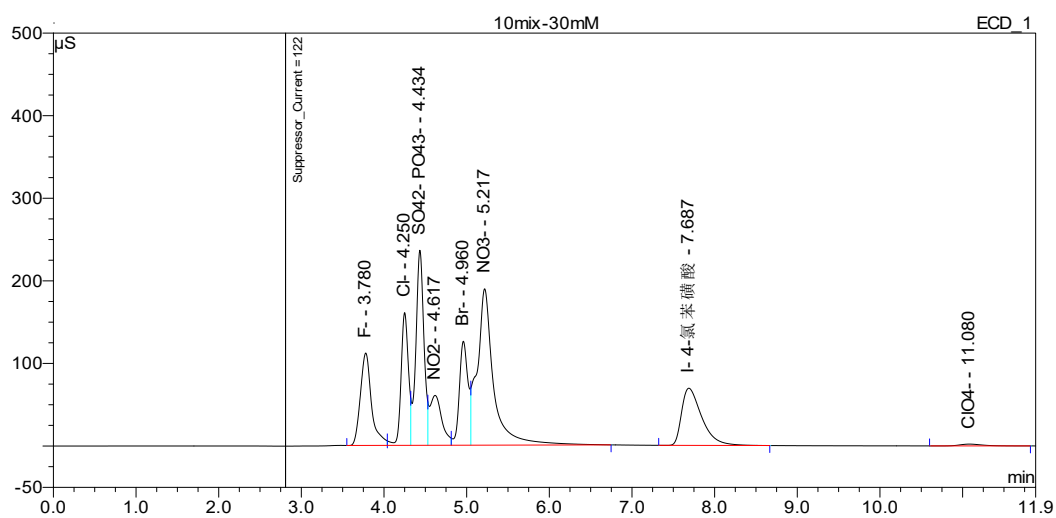


图5-16 10种混合离子标准谱图-30 mmol/L KOH

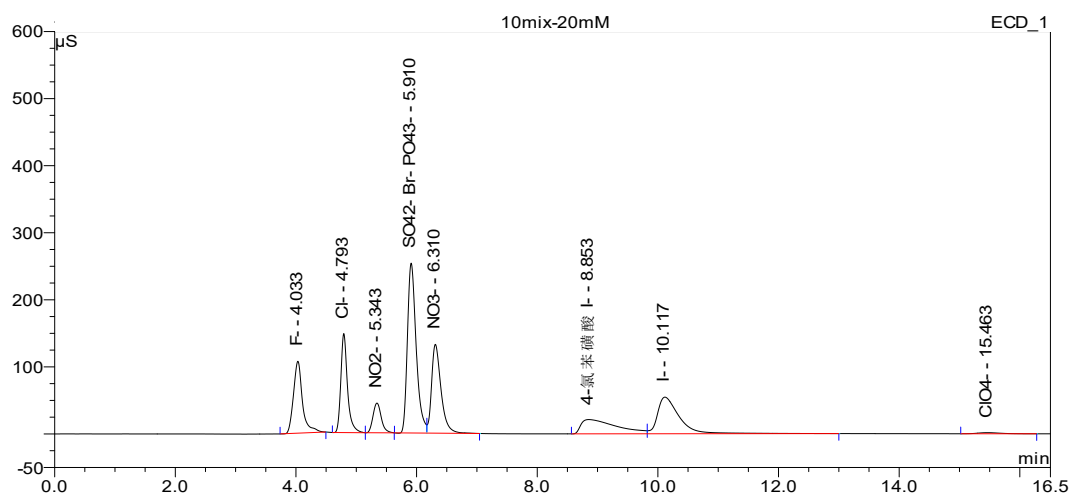


图5-17 10种混合离子标准谱图-20 mmol/L KOH

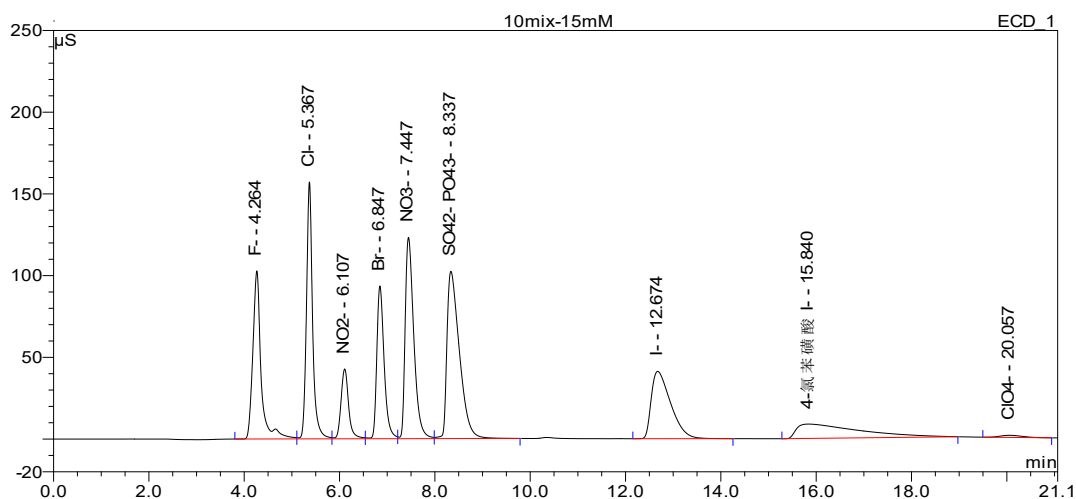


图5-18 10种混合离子标准谱图-15 mmol/L KOH

(2) 碳酸盐淋洗体系

对于碳酸盐淋洗体系,改变碳酸钠和碳酸氢钠的浓度比例,可以得到不同强度的淋洗液。实验考察了碳酸盐淋洗体系市场占有率较高的国内外2种品牌的离子色谱仪和其适于分离测定高酸盐的色谱柱, 供不同实验室根据自己的实际条件进行参考。

1) 瑞士万通 Metrosep A supp 4 (250×4 mm) 色谱柱及其配套保护柱, 使用碳酸盐体系, 以 Na_2CO_3 4.0 mmol/L/ NaHCO_3 1.7 mmol/L 为淋洗液, 进样量 1000 μL , 流速 1.0 mL/min, 柱温 50℃, 测定混合离子标准溶液和实际地表水样品, 如图 5-2 所示。

2) 青岛普仁 PRA-20 (250×4 mm) 色谱柱及其配套保护柱, 使用碳酸盐体系, 以 Na_2CO_3 2.0 mmol/L/ NaHCO_3 2.0 mmol/L 为淋洗液, 进样量 1000 μL , 流速 1.0 mL/min, 柱温 36℃, 测定混合离子标准溶液。常见阴离子、4-氯苯磺酸与高氯酸盐分离色谱图如图 5-13 所示。

以下以瑞士万通 Metrosep A supp 4 色谱柱为例, 改变淋洗液浓度组成讨论淋洗液浓度

对高氯酸盐分析的影响。进行实际样品分析时，由于样品中高氯酸盐与其他常见阴离子含量呈多数量级差异，且 F^- 、 Cl^- 、 SO_4^{2-} 、 PO_4^{3-} 、 NO_3^- 、 Br^- 、 NO_2^- 、 I^- 等常见阴离子在离子交换色谱柱上的保留较高氯酸盐弱，出峰较高氯酸盐早，大体积进样时，大量的这些干扰离子往往会造成色谱柱过饱和而拖尾严重，影响高氯酸盐的电导信号，特别是低浓度高氯酸盐信号。因此，实验改变淋洗液浓度，考察分离度的同时也研究了实际样品分析时大量干扰离子对低浓度高氯酸盐分析的影响，实验结果如表 5-3 所示。可以看出，当碳酸氢钠浓度维持在 1.7 mmol/L，碳酸钠浓度从 4.0 mmol/L 增加到 10.0 mmol/L 时，高氯酸盐与最近干扰离子分离度均较高，但实际样品加 5 $\mu\text{g/L}$ （约 10 倍检出限）标准溶液回收率稍差；随着碳酸钠浓度从 4.0 mmol/L 降低至 2.0 mmol/L、1.8 mmol/L，对应碳酸氢钠浓度从 1.7 mmol/L 降低至 0.85 mmol/L 和 0 mmol/L 时，高氯酸盐保留时间增加，但与干扰离子的分离度反而降低，甚至不能得到有效分离。因此，碳酸盐淋洗体系淋洗液选择 4.0 mmol/L 碳酸钠和 1.7 mmol/L 碳酸氢钠。

表5-3 瑞士万通Metrosep A supp 4色谱柱淋洗液浓度对高氯酸盐分析的影响

淋洗液		高氯酸盐RT (min)	分析时间 (min)	地表水（未检出） +5 $\mu\text{g/L}$ （约10倍检出限）		与最近干扰离子分离度	结果
CO_3^{2-} 浓度 (mmol/L)	HCO_3^- 浓度 (mmol/L)			回收率 (%)	色谱图		
4.0	1.7	14.4	21	101.5%	图5-22	2.2, 图5-2 (a)	分析时间短，实际样品加低浓度标回收率高，与其他离子分离度高
10.0	1.7	11.4	16	80.0%	图5-23	1.8, 图5-19	分析时间短，与其他离子分离度高，但实际样品加低浓度标回收率较低。
2.0	0.85	18.4	25	/	/	2.1, 图5-20	与最近离子 SO_4^{2-} 分离度低，实际样品中 SO_4^{2-} 严重干扰 ClO_4^- 的分析。
1.8	0	19.4	25	/	/	0.6, 图5-21	分离度差，与最近离子 SO_4^{2-} 、 PO_4^{3-} 不能分离。

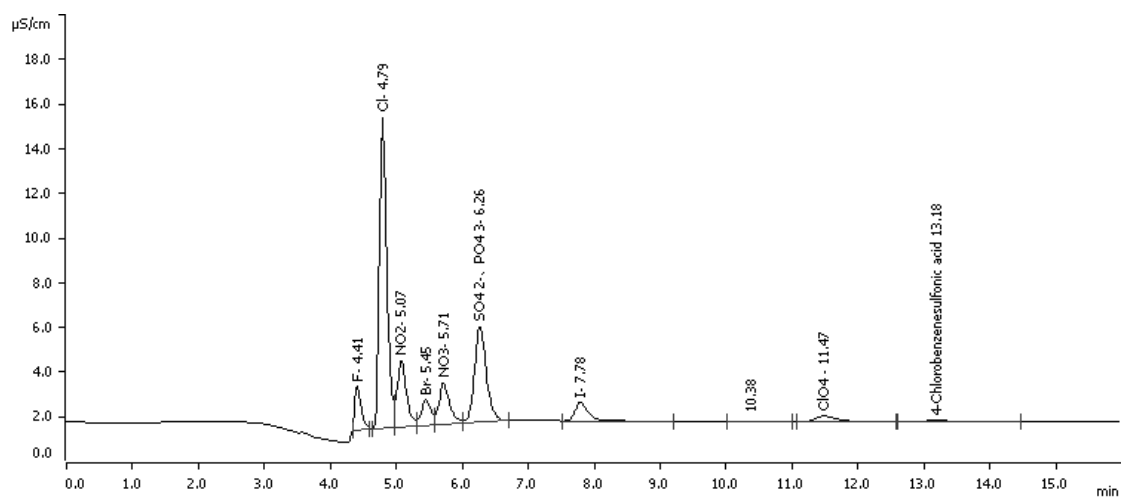


图5-19 10种混合离子标准谱图-淋洗液2

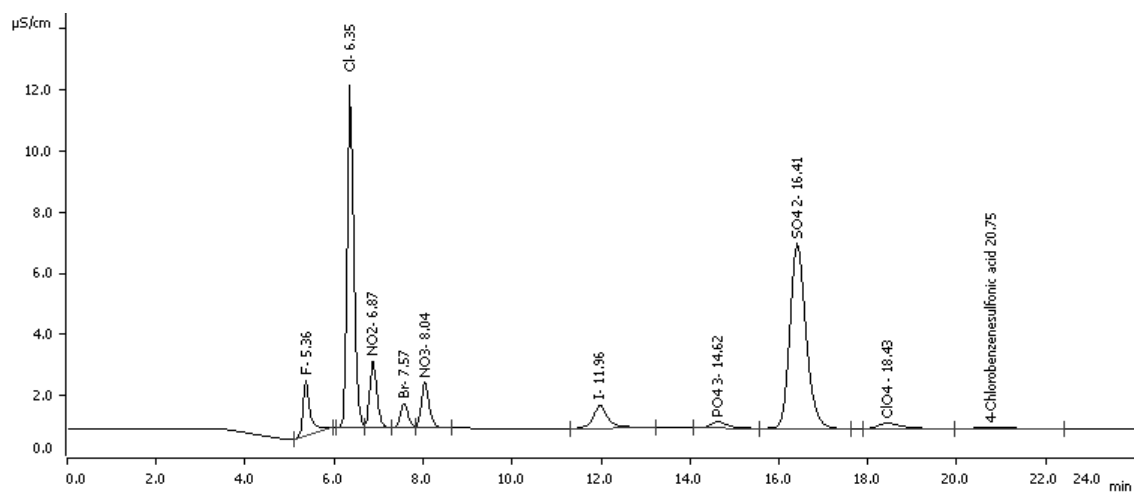


图5-20 10种混合离子标准谱图-淋洗液3

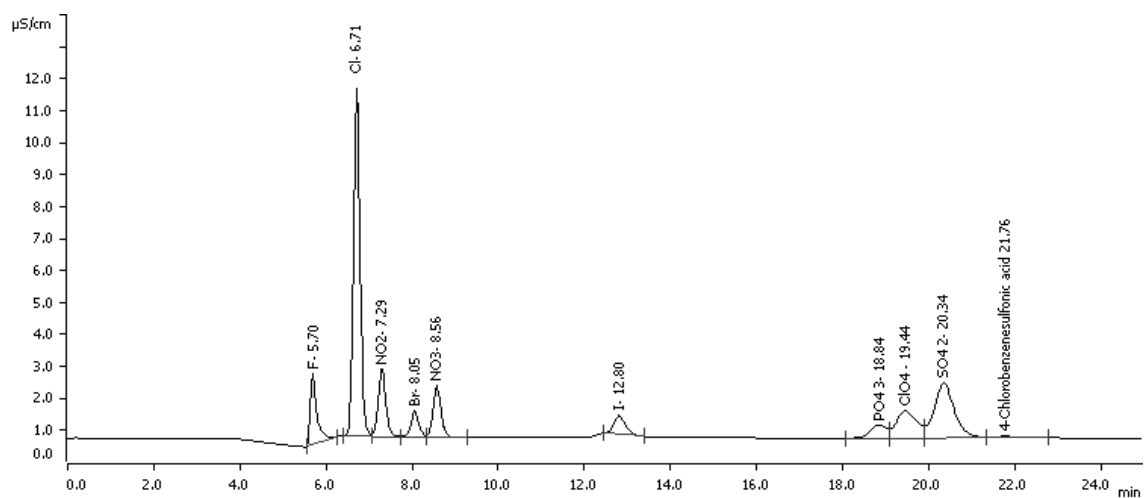


图5-21 10种混合离子标准谱图-淋洗液4

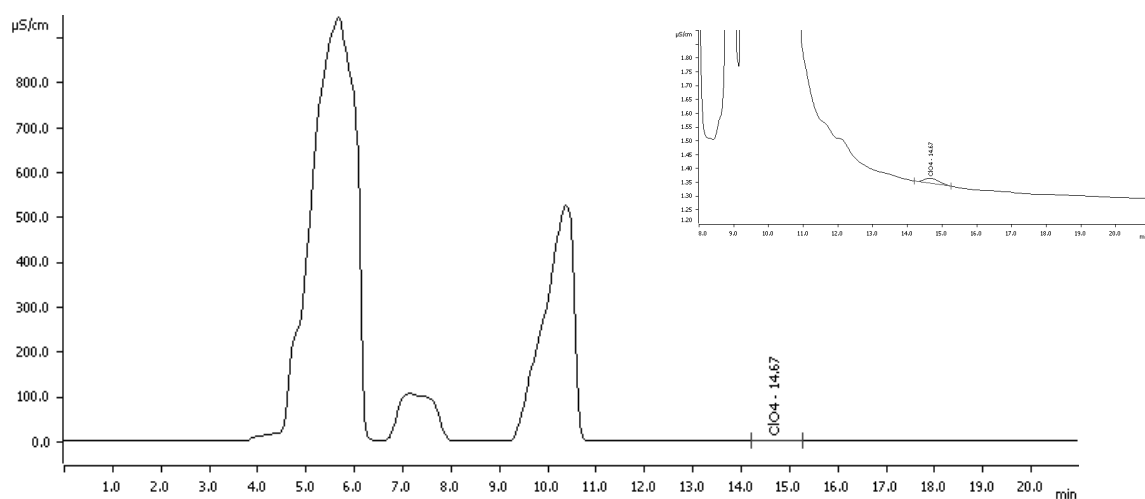


图5-22 实际样品加标谱图-淋洗液1

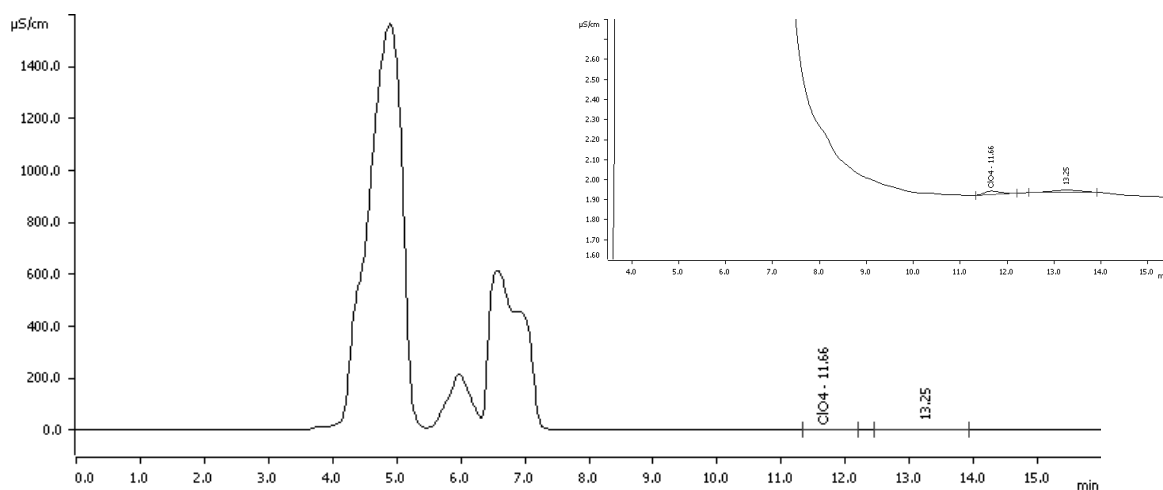


图5-23 实际样品加标谱图-淋洗液2

5.3.6.1.4 淋洗液流速的选择

不同色谱柱由于尺寸、柱填料粒径和能承受的压力不同，有着各自推荐的淋洗液流速范围。对于不同的化合物，可在该范围内进行淋洗液流速的优化，达到适合各自分析系统的压力和目标化合物分离度要求。编制组考察了碳酸盐淋洗体系和氢氧根淋洗体系的一种常用色谱柱测定高氯酸盐的流速条件，在不同的流速下，采用瑞士万通 Metrosep A supp 4 (250×4 mm) 和 Dionex AS20 (250×4 mm) 色谱柱，测定 10 种混合标准溶液考察干扰离子分离度，同时测定 5 μg/L 低浓度高氯酸盐标准溶液和生活污水（未检出）加 5 μg/L 标准溶液，考察流速对灵敏度的影响和实际样品分析低浓度高氯酸盐的正确度，结果见表 5-4。可以看出，碳酸盐淋洗体系中，随着淋洗液流速的增加，高氯酸盐保留时间减小，系统压力逐渐增加，

峰面积降低，与干扰离子的分离度逐渐降低，为节约分析时间，同时考虑系统耐受压力，选择淋洗液流速为 1.0 mL/min。氢氧根淋洗体系中，随着淋洗液流速的增加，高氯酸盐保留时间减小，系统压力逐渐增加，峰面积降低，实际样品加标回收率均较好，与干扰离子的分离度均较好，为节约分析时间，同时考虑系统耐受压力，选择淋洗液流速为 1.2 mL/min。

表5-4 淋洗液流速对高氯酸盐分析的影响

淋洗体系	流速 (mL/min)	系统压力 (Mpa/psi)	ClO ₄ ⁻ 保留时间 (min)	5μg/L ClO ₄ ⁻ 峰面积(μS/min)	与最近干扰离子分离度	生活污水或地表水（未检出）+5μg/L（约10倍检出限）	
						回收率(%)	色谱图
碳酸盐淋洗体系	0.5	2.8	28.9	0.021	2.6, 图5-24	90.7	图5-25
	0.8	4.3	18.1	0.012	2.4, 图5-26	89.6	图 5-27
	1.0	5.2	14.6	0.009	2.2, 图5-28	102	图 5-29
	1.2	6.2	12.2	0.007	2.1, 图5-30	108	图 5-31
	1.5	7.6	9.8	0.005	2.0, 图5-32	98.0	图 5-33
氢氧根淋洗体系	0.5	1168	14.2	0.0549	8.1, 图5-34	93.6	图 5-35
	0.8	1844	13.8	0.0221	7.4, 图 5-36	102	图 5-37
	1.0	2329	10.9	0.0169	6.9, 图 5-38	102	图 5-39
	1.2	2744	9.1	0.0134	6.5, 图 5-40	107	图 5-41
	1.4	3159	8.0	0.0111	6.6, 图 5-42	103	图 5-43
	1.6	3494	7.2	0.0093	6.3, 图 5-44	104	图 5-45

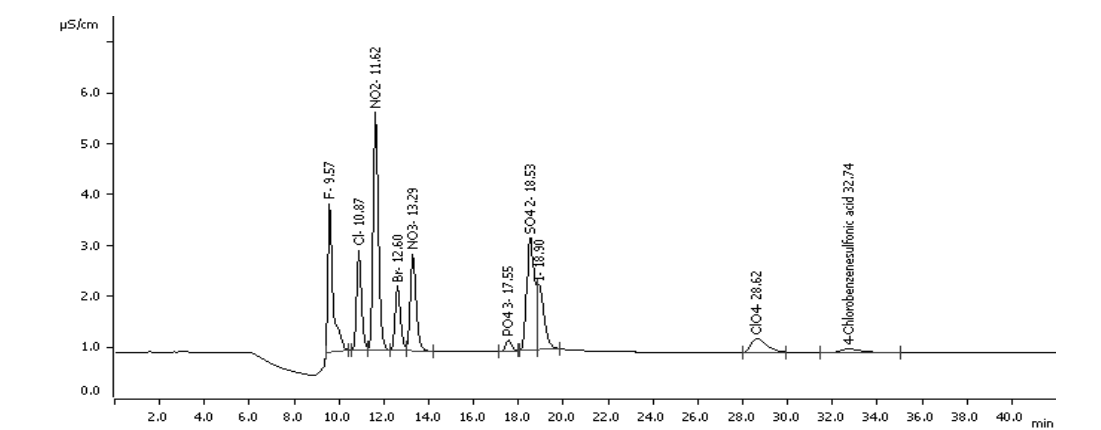


图5-24 碳酸盐淋洗体系10种混合离子标准谱图-碳酸盐0.5 mL/min流速

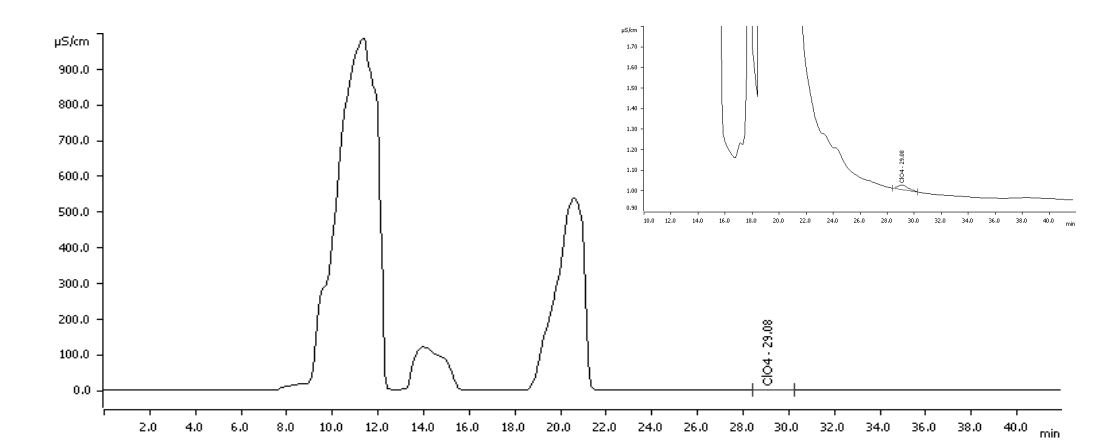


图5-25 碳酸盐淋洗体系实际样品加标-0.5 mL/min流速

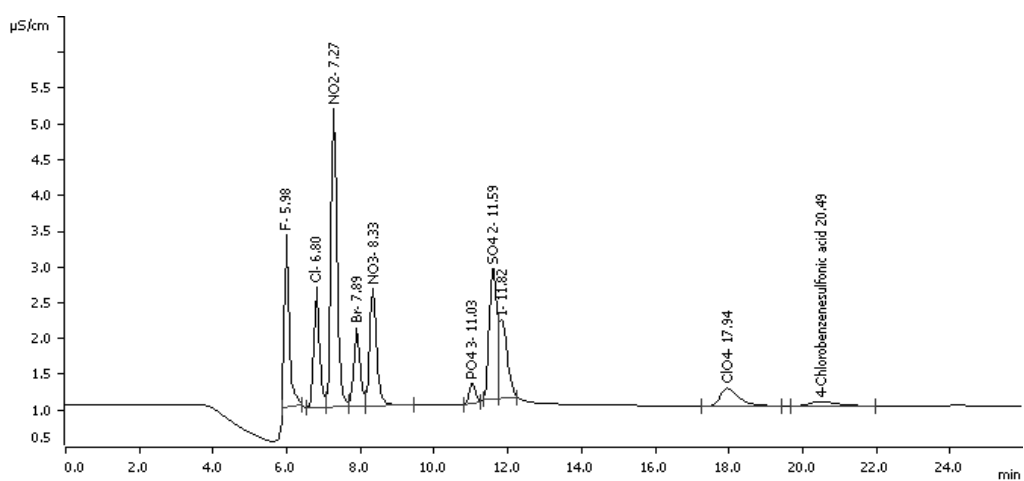


图5-26 碳酸盐淋洗体系10种混合离子标准谱图-0.8 mL/min流速

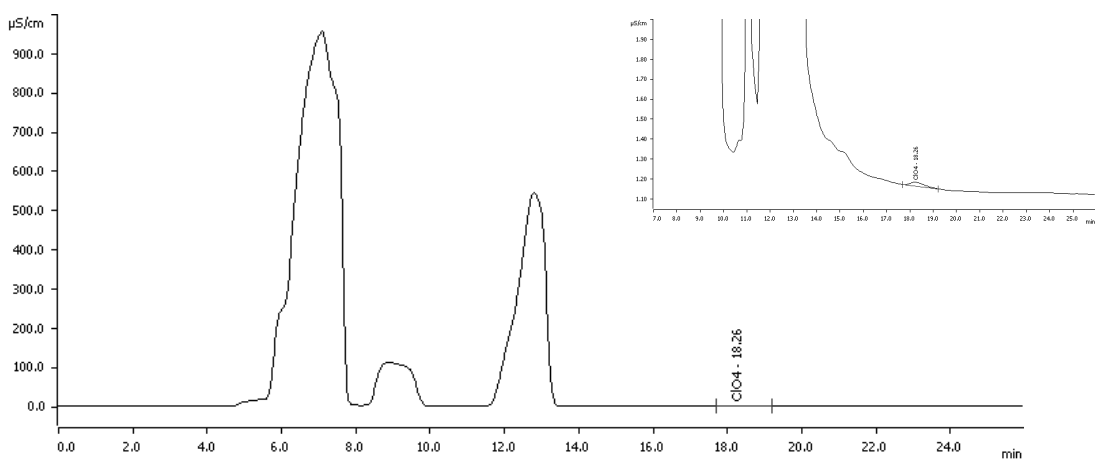


图5-27 碳酸盐淋洗体系实际样品加标-0.8 mL/min流速

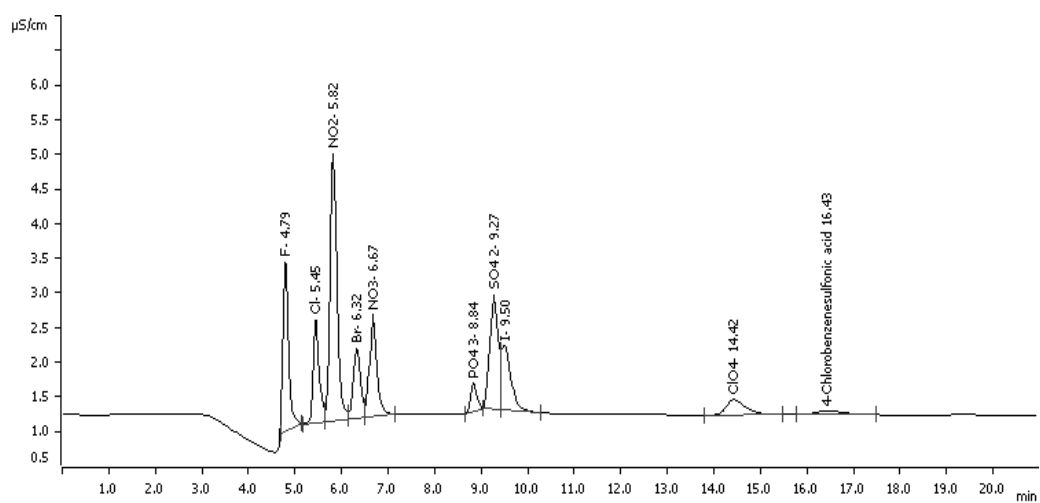


图5-28 碳酸盐淋洗体系10种混合离子标准谱图-1.0 mL/min流速

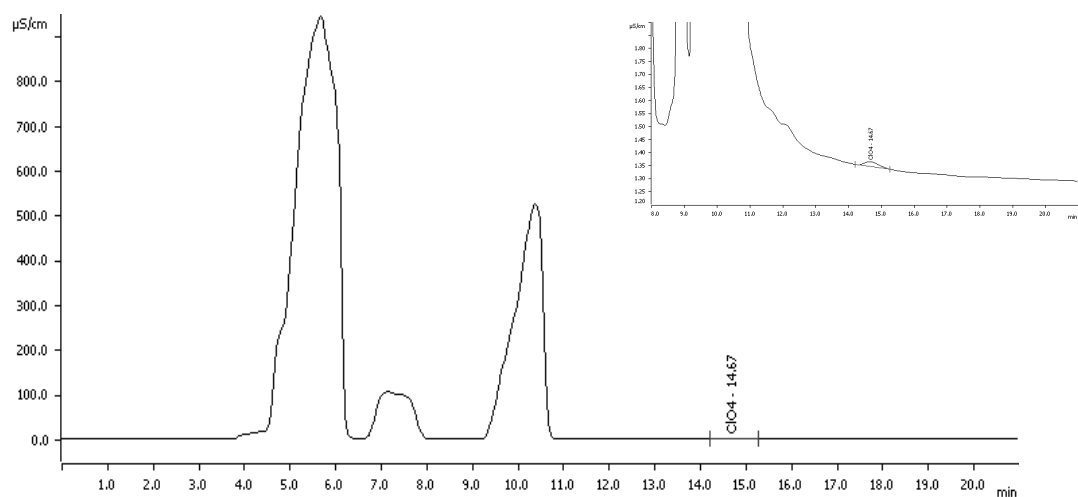


图5-29 碳酸盐淋洗体系实际样品加标-1.0 mL/min流速

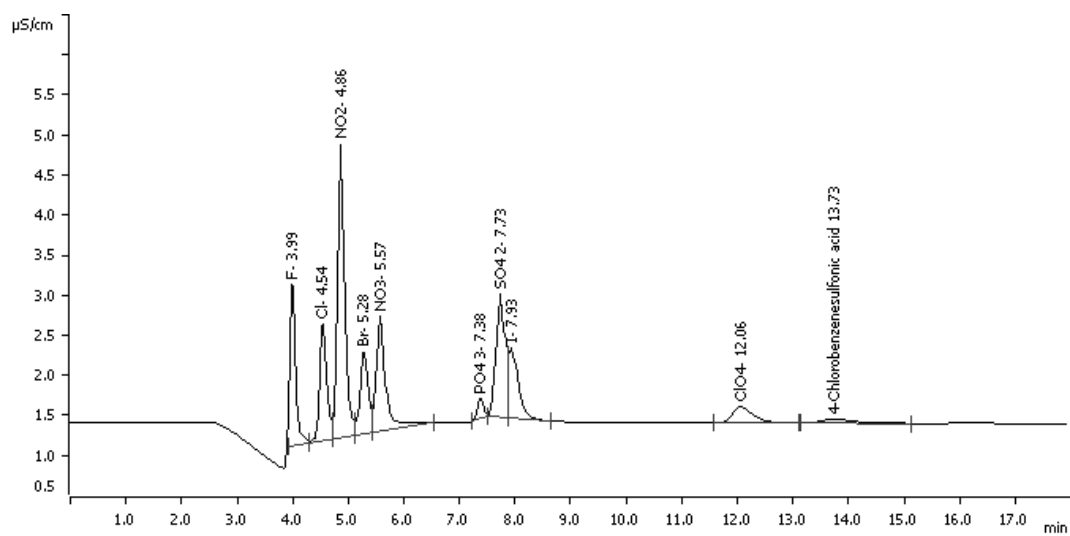


图5-30 碳酸盐淋洗体系10种混合离子标准谱图-1.2 mL/min流速

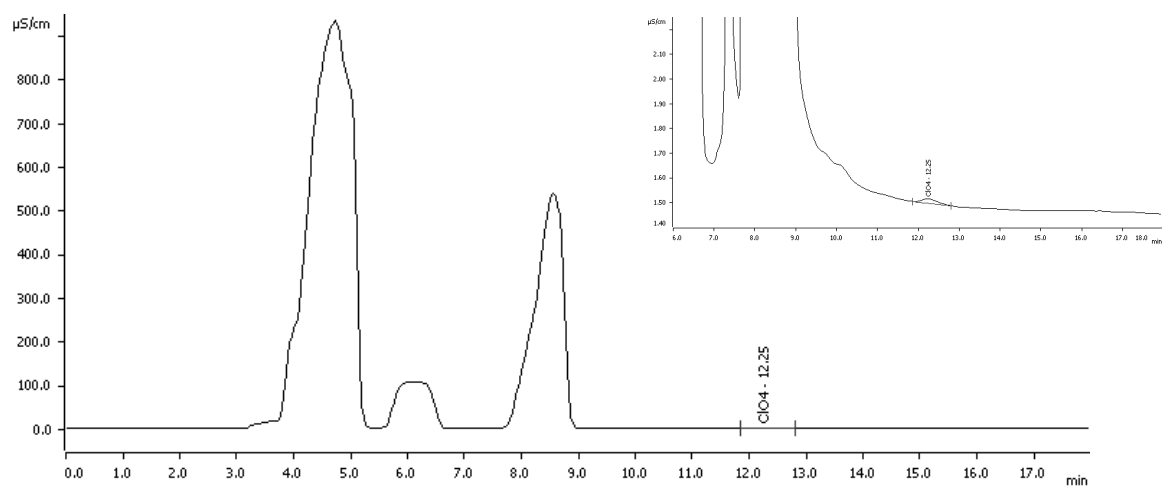


图5-31 碳酸盐淋洗体系实际样品加标-1.2 mL/min流速

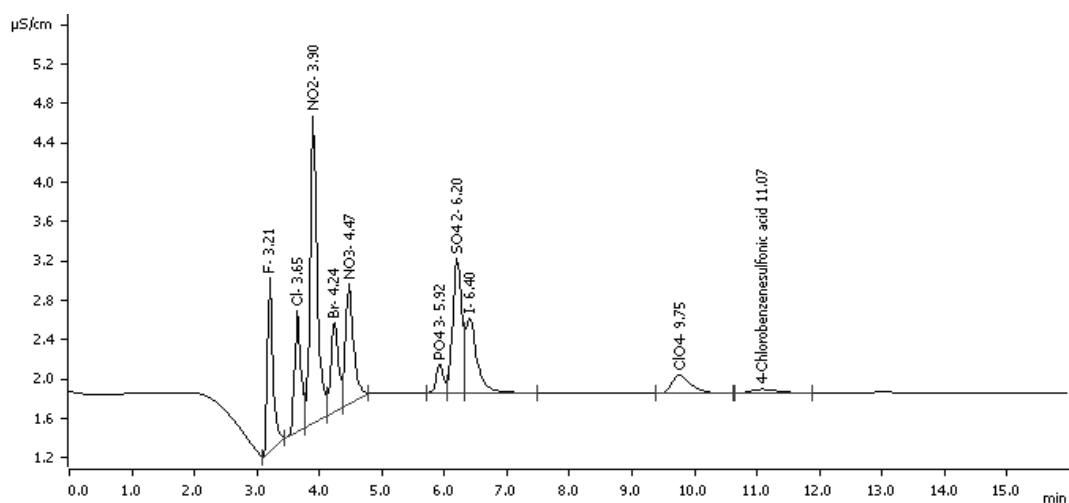


图5-32 碳酸盐淋洗体系10种混合离子标准谱图-1.5 mL/min流速

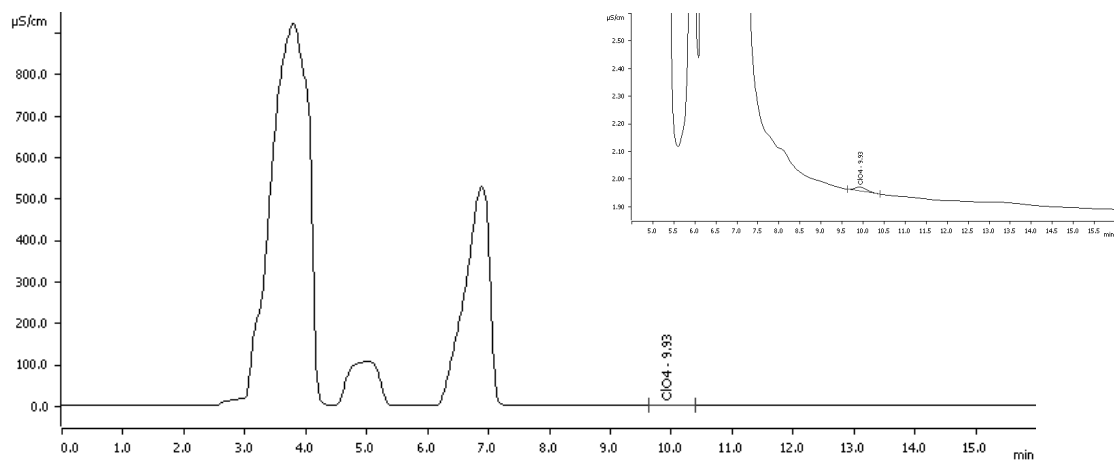


图5-33 碳酸盐淋洗体系实际样品加标-1.5 mL/min流速

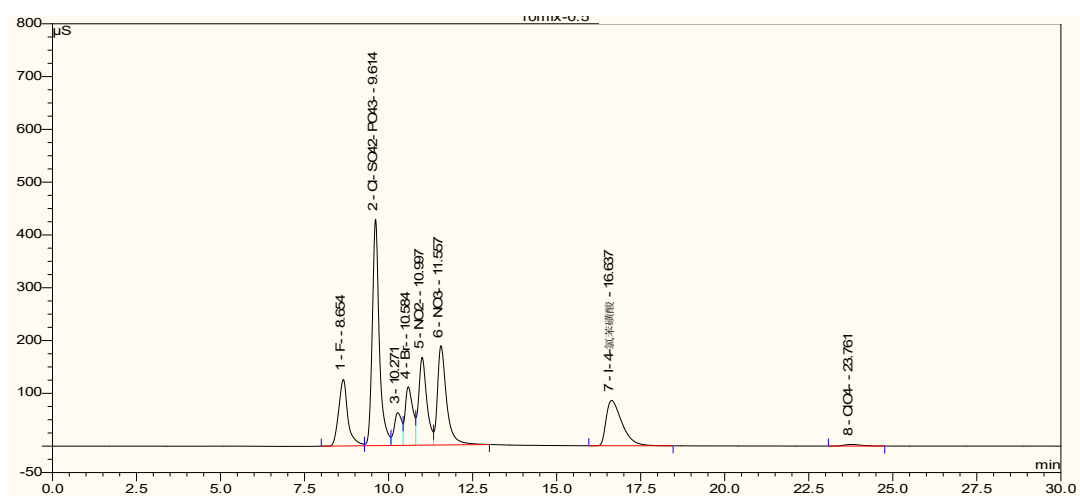


图5-34 氢氧根淋洗体系10种混合离子标准谱图--0.5 mL/min流速

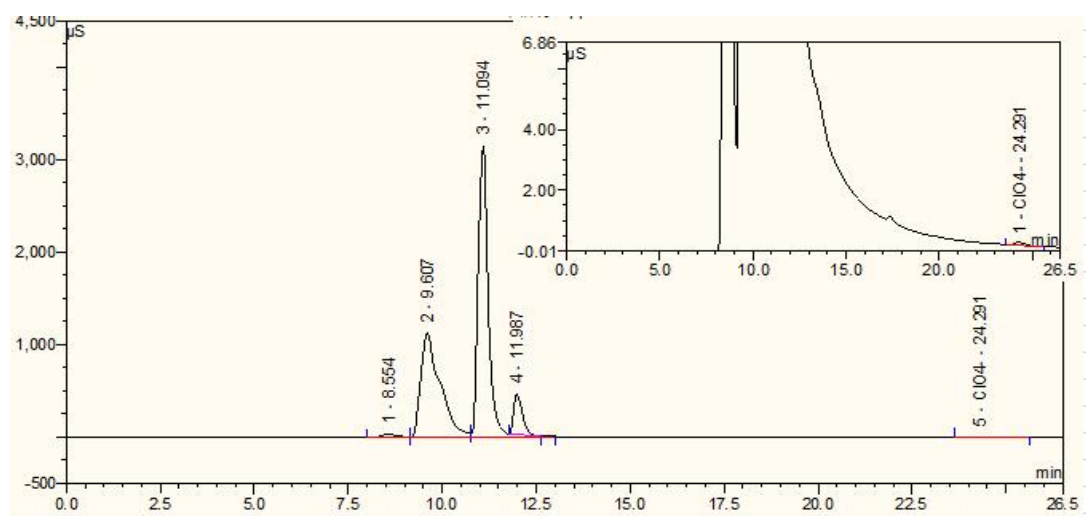


图5-35 氢氧根淋洗体系实际样品加标-0.5 mL/min流速

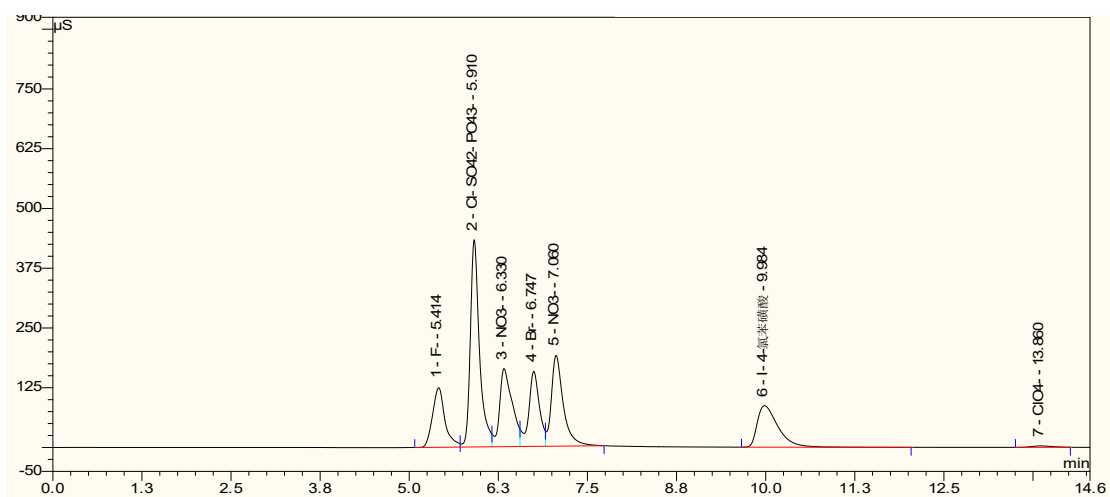


图5-36 氢氧根淋洗体系10种混合离子标准谱图-0.8 mL/min流速

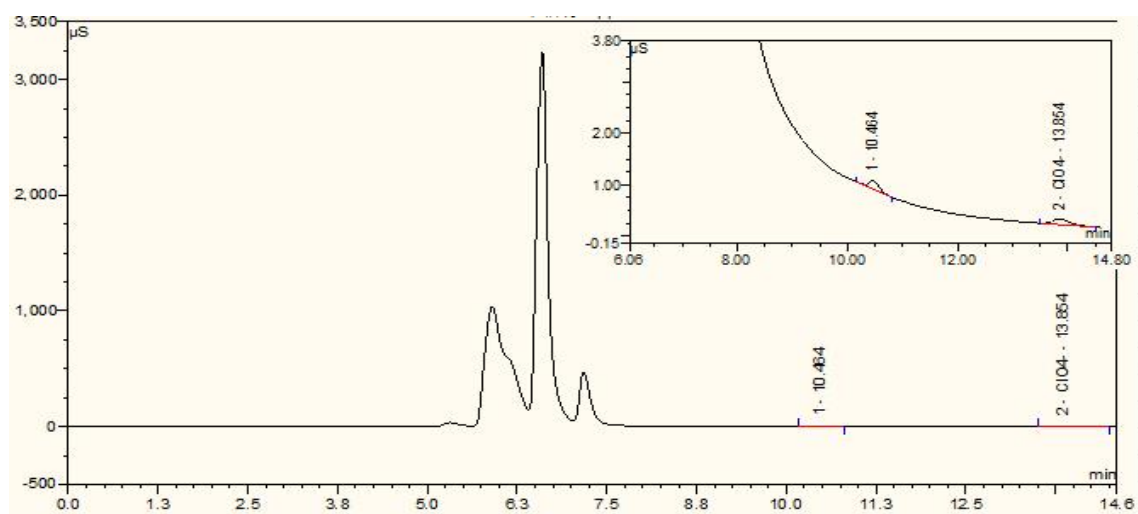


图5-37 氢氧根淋洗体系实际样品加标-0.8 mL/min流速

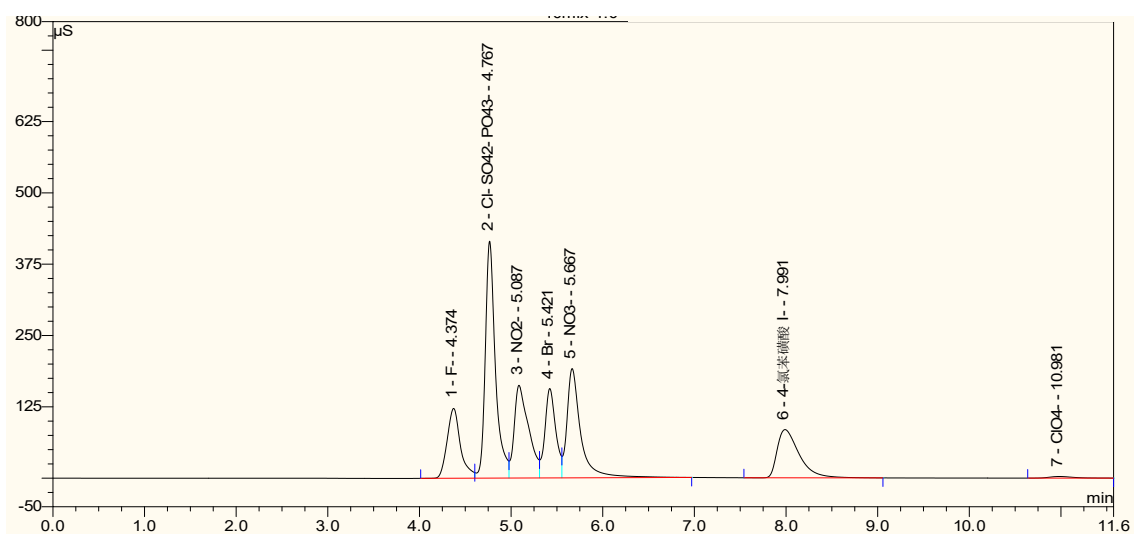


图5-38 氢氧根淋洗体系10种混合离子标准谱图-1.0 mL/min流速

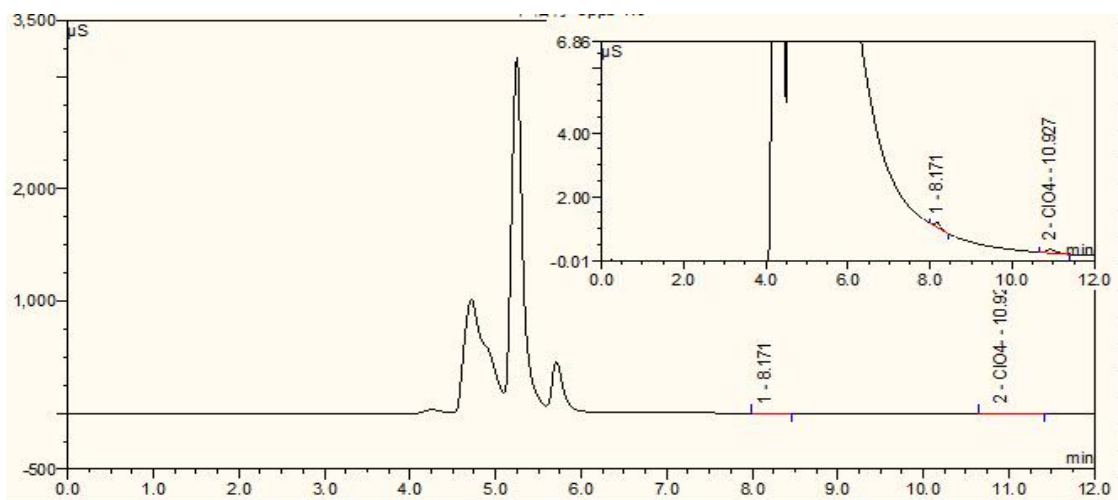


图5-39 氢氧根淋洗体系实际样品加标谱图-1.0 mL/min流速

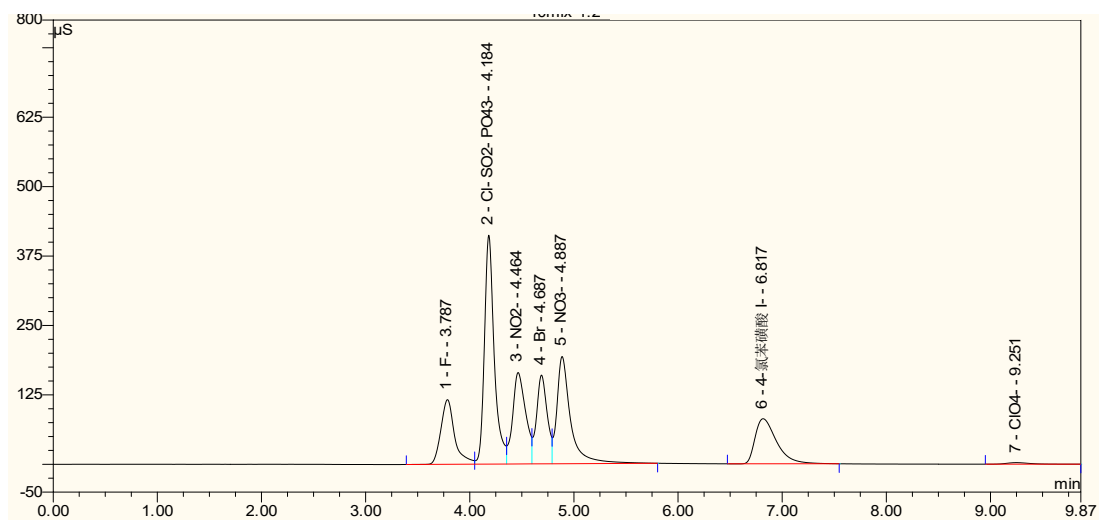


图5-40 氢氧根淋洗体系10种混合离子标准谱图-1.2 mL/min流速

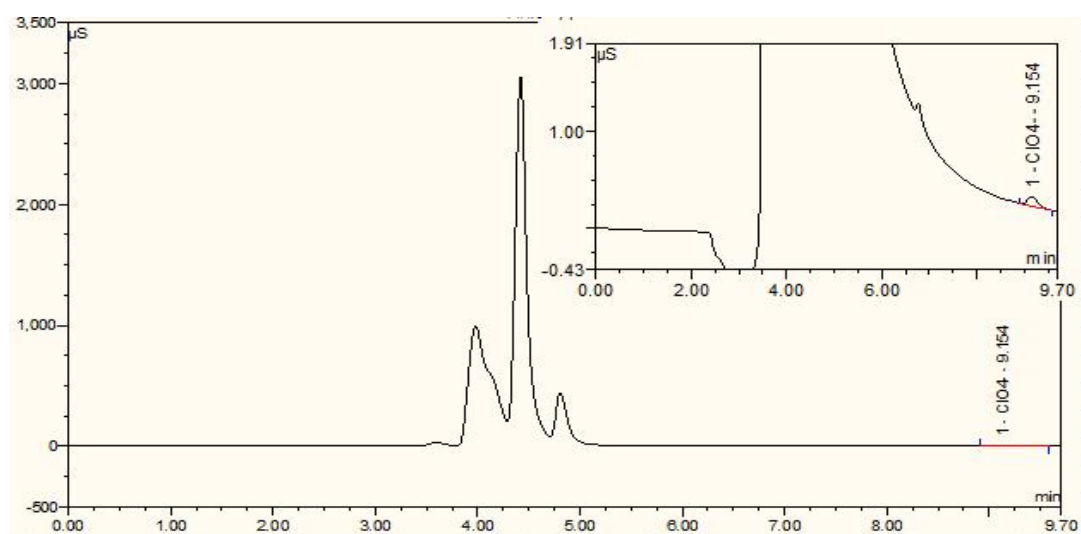


图5-41 氢氧根淋洗体系实际样品加标谱图-1.2 mL/min流速

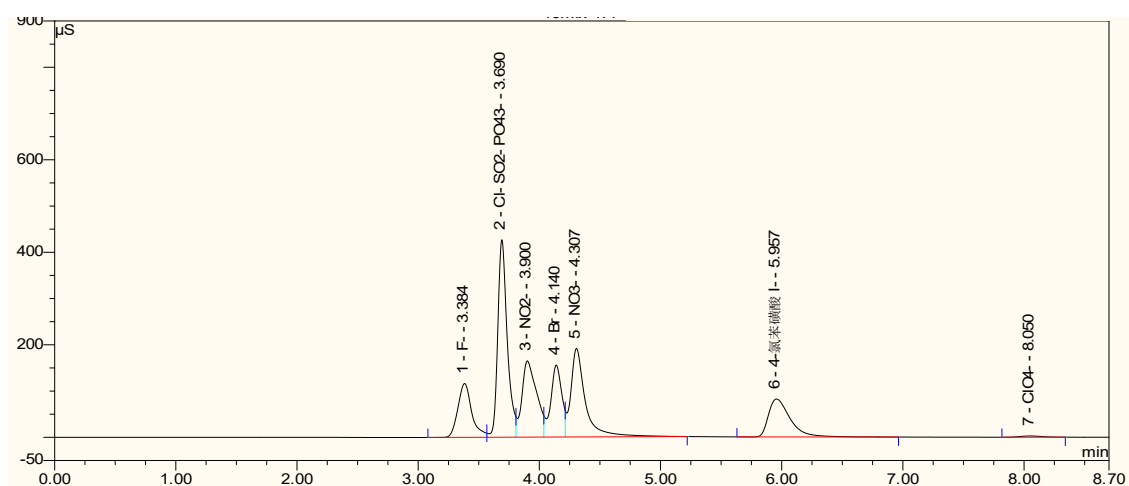


图5-42 氢氧根淋洗体系10种混合离子标准谱图-1.4 mL/min流速

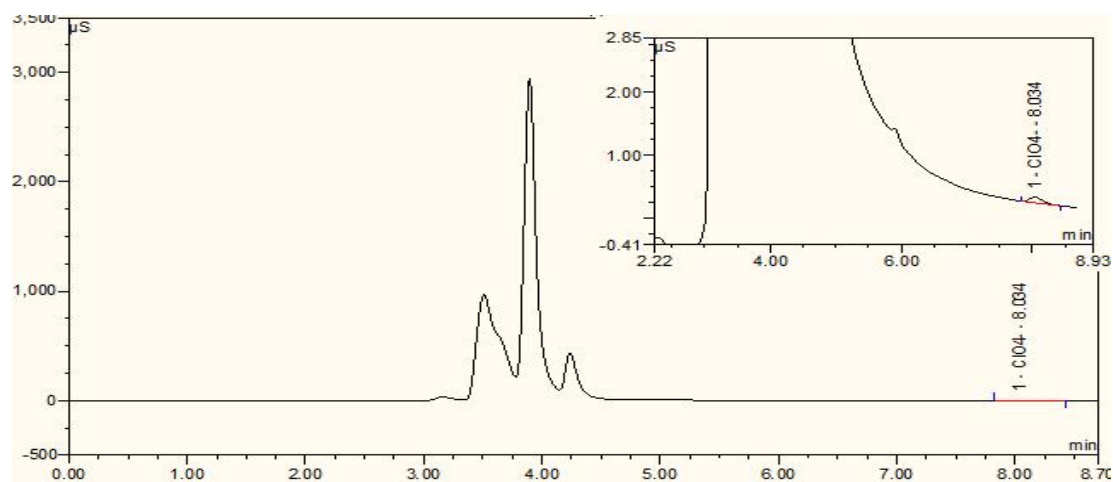


图5-43 氢氧根淋洗体系实际样品加标谱图-1.4 mL/min流速

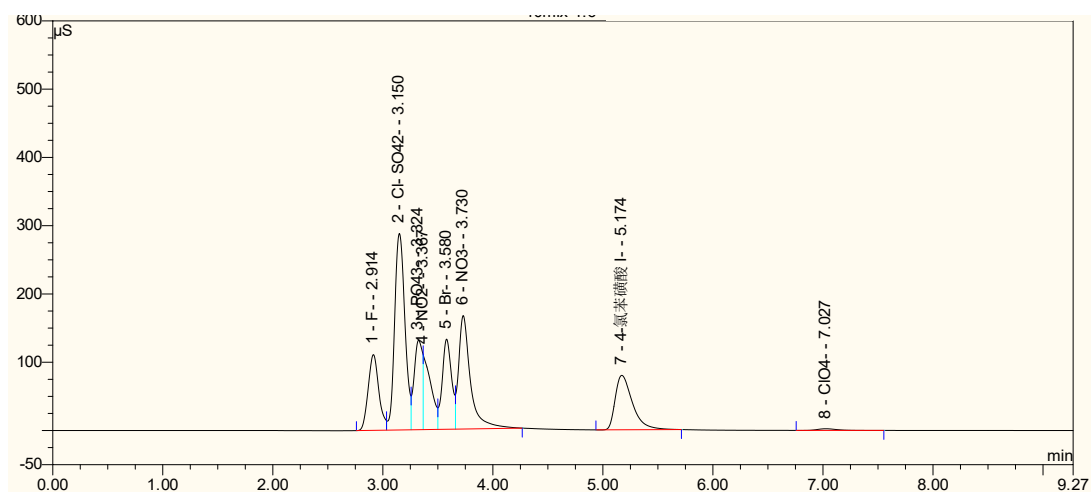


图5-44 氢氧根淋洗体系10种混合离子标准谱图-1.6 mL/min流速

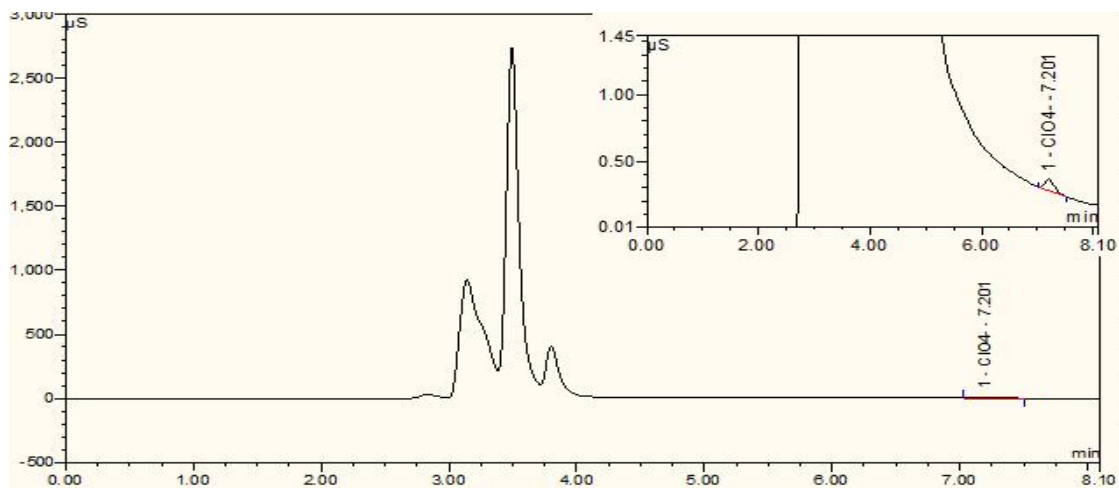


图5-45 氢氧根淋洗体系实际样品加标谱图-1.6 mL/min流速

5.3.6.1.5 进样体积的选择

进样体积会影响方法的灵敏度，进样体积增加，待测物质响应信号也会增加，灵敏度更好，检出限更低，但同时进入色谱柱的基体离子也会增加。实际样品中 F^- 、 Cl^- 、 SO_4^{2-} 、 PO_4^{3-} 、 NO_3^- 等基体浓度本就是高氯酸盐的几百，甚至上千、上万倍，这些保留较高氯酸盐弱的基体离子大量进入色谱柱，会引起离子过饱和而出现平峰，造成严重拖尾，影响之后高氯酸盐的检测电导信号。因此，编制组考察了碳酸盐淋洗体系和氢氧根淋洗体系进样体积对高氯酸盐分析的影响。在不同的进样体积下，采用瑞士万通Metrosep A supp 4 (250×4 mm) 和 Dionex AS20 (250×4 mm) 色谱柱进行分析，考察不同进样体积下得到的方法检出限以及大体积进样时低浓度样品分析的正确度（以未检出实际样品加5 $\mu g/L$ ClO_4^- 为例），实验结果见表5-5。

可以看出，碳酸盐淋洗体系中，随着进样体积从20 μL 增加1000 μL ，检出限从5.7 $\mu\text{g/L}$ 降低到0.2 $\mu\text{g/L}$ ，方法灵敏度大大提高，同时500 μL 、1000 μL 的进样大体积实际样品加低浓度高氯酸盐标准溶液的回收率好；氢氧根淋洗体系中，随着进样体积从25 μL 增加1000 μL ，检出限从10.6 $\mu\text{g/L}$ 降低到0.1 $\mu\text{g/L}$ ，方法灵敏度大大提高，同时1000 μL 的进样大体积实际样品加低浓度高氯酸盐标准溶液的回收率也好。

表5-5 进样体积对高氯酸盐分析的影响

序号	淋洗体系	进样体积 (μL)	检出限 ($\mu\text{g/L}$ ， 以3倍信噪比 计)	地表水(未检出)+5 $\mu\text{g/L}$ ClO_4^-		预估测定下限 ClO_4^- 标准谱图
				回收率 (%)	色谱图	
1	碳酸盐淋洗 体系	20	5.7	/	/	图5-46
2		100	1.8	/	/	图 5-47
3		250	0.6	/	/	图 5-48
4		500	0.3	112	图 5-50	图 5-49
5		1000	0.2	102	图 5-52	图 5-51
1	氢氧根淋洗 体系	25	10.6	/		图 5-53
2		50	5.9	/		图 5-54
3		100	3.1	/		图 5-55
4		200	1.5	/		图 5-56
5		500	0.5	/		图 5-57
6		1000	0.1	102	图 5-41	图 5-58

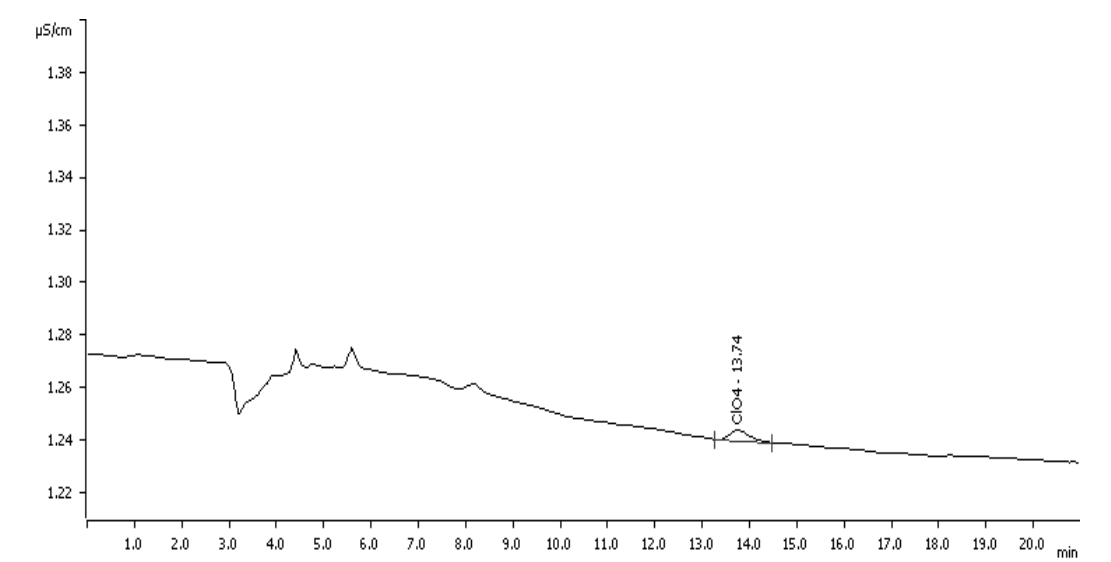


图5-46 碳酸盐淋洗体系 ClO_4^- 标准谱图-50 $\mu\text{g/L}$ 20 μL

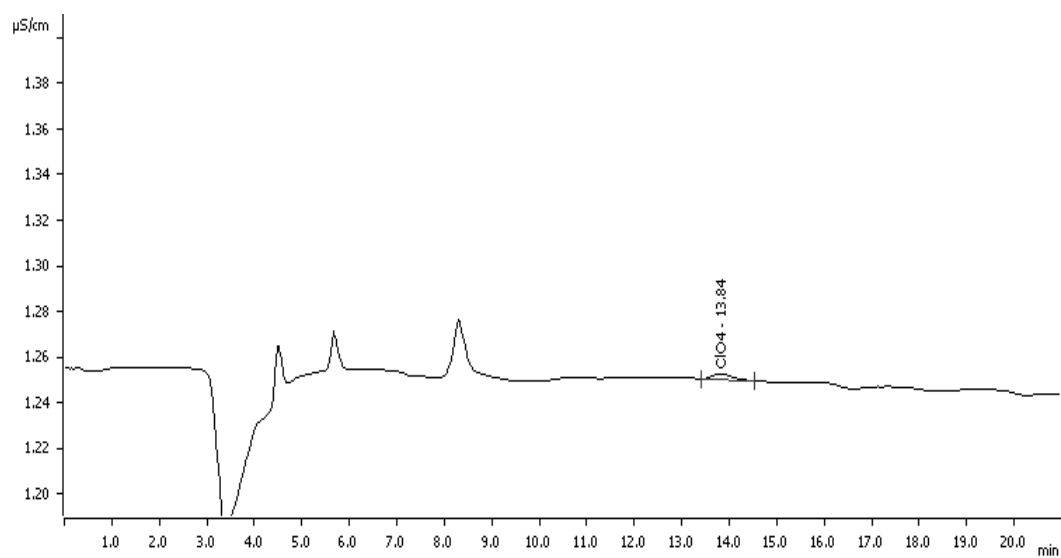


图5-47 碳酸盐淋洗体系 ClO_4^- 标准谱图-10μg/L 100 μL

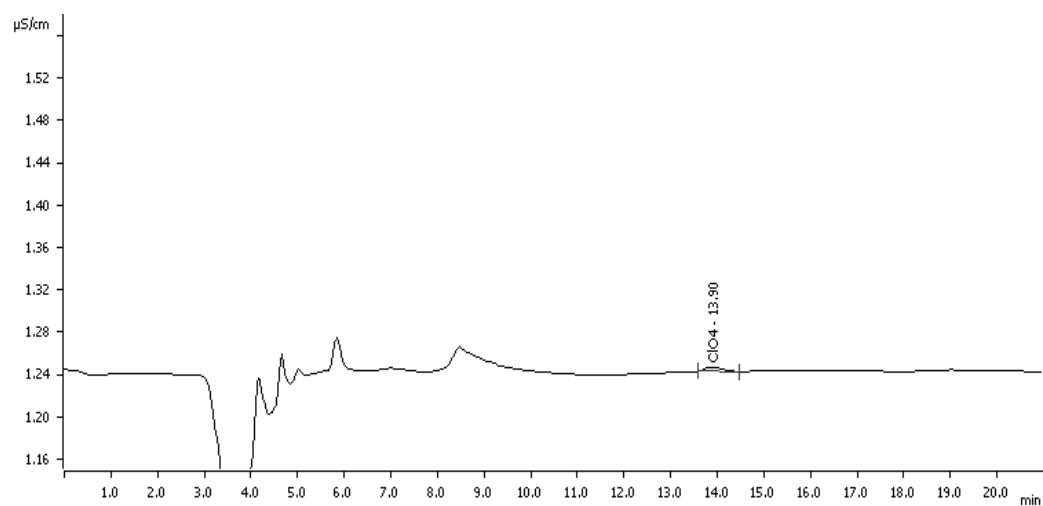


图5-48 碳酸盐淋洗体系 ClO_4^- 标准谱图-5μg/L 250 μL

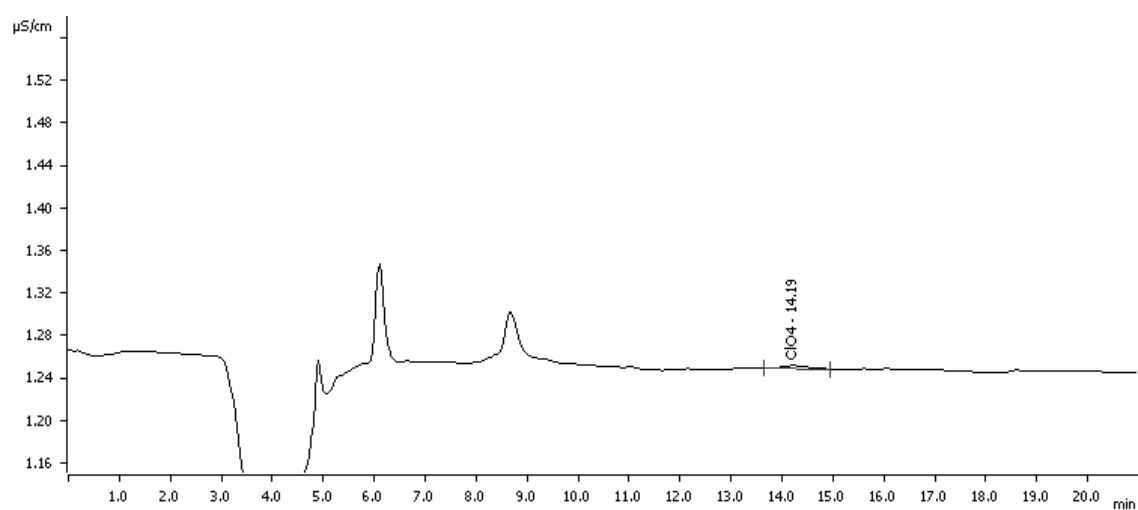


图5-49 碳酸盐淋洗体系 ClO_4^- 标准谱图-2μg/L 500 μL

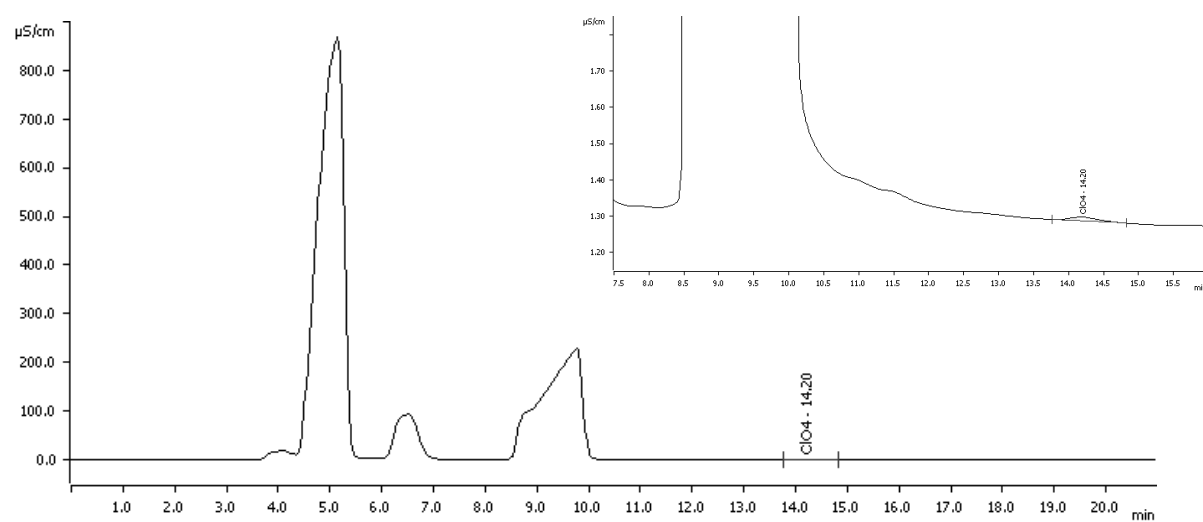


图5-50 碳酸盐淋洗体系实际样品加标-定量环体积500 μL

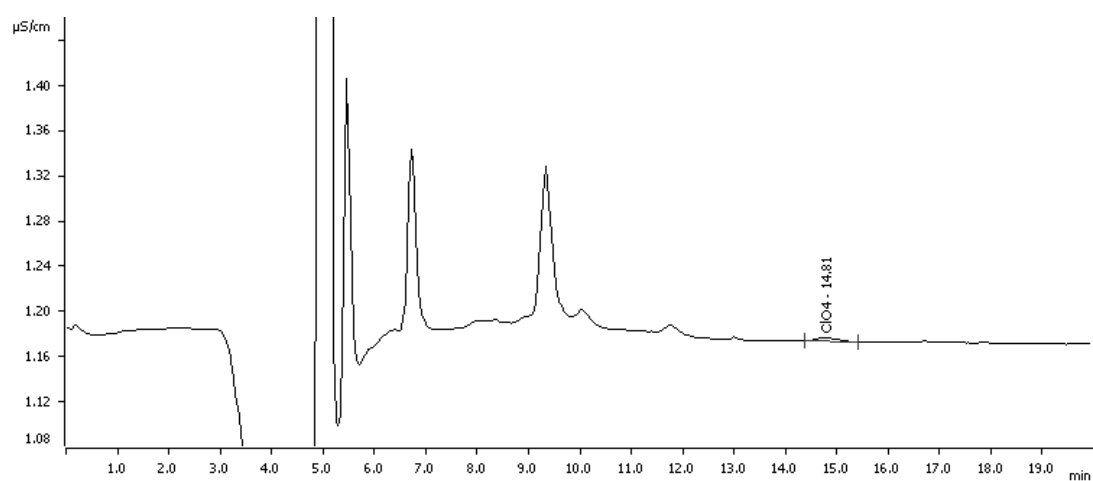


图5-51 碳酸盐淋洗体系ClO₄⁻标准谱图-1μg/L 1000 μL

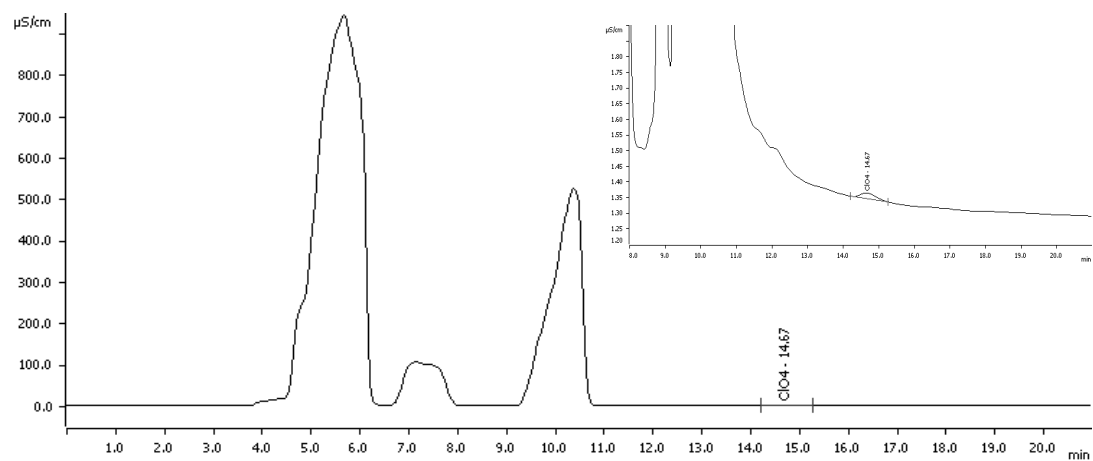


图5-52 碳酸盐淋洗体系实际样品加标-定量环体积1000 μL

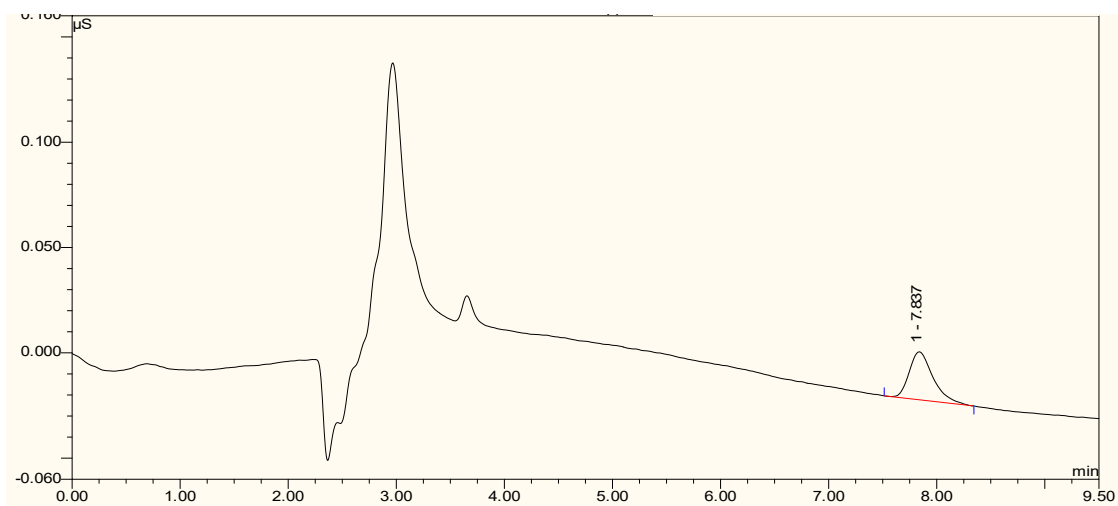


图5-53 氢氧根淋洗体系 ClO_4^- 标准谱图-80 $\mu\text{g/L}$ 25 μL

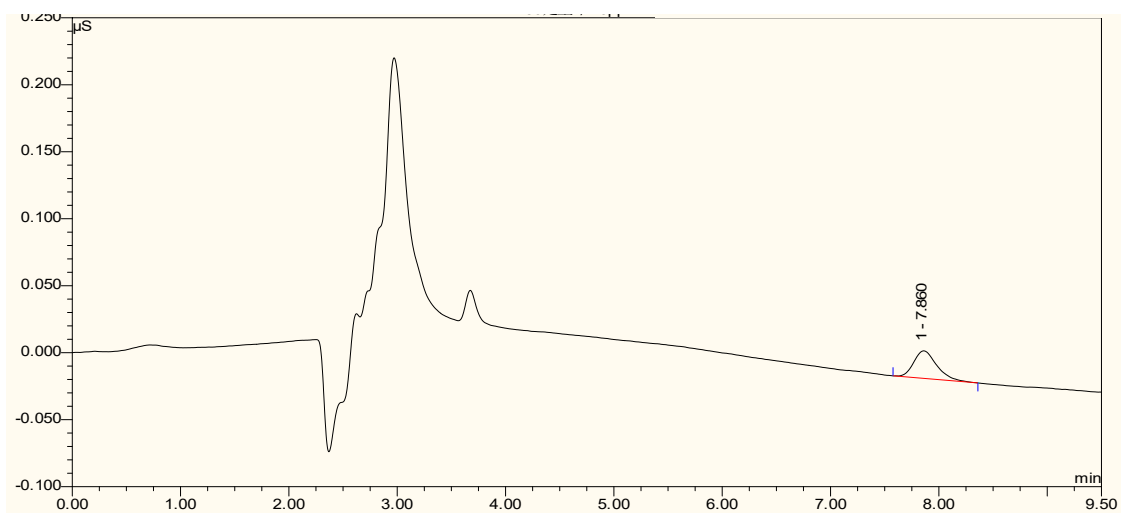


图5-54 氢氧根淋洗体系 ClO_4^- 标准谱图-40 $\mu\text{g/L}$ 50 μL

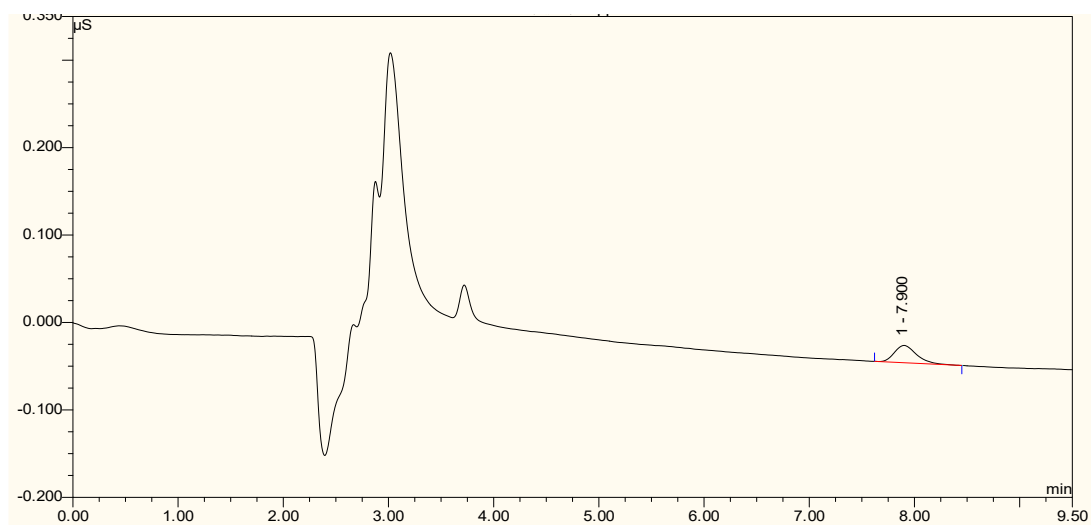


图5-55 氢氧根淋洗体系 ClO_4^- 标准谱图-20 $\mu\text{g/L}$ 100 μL

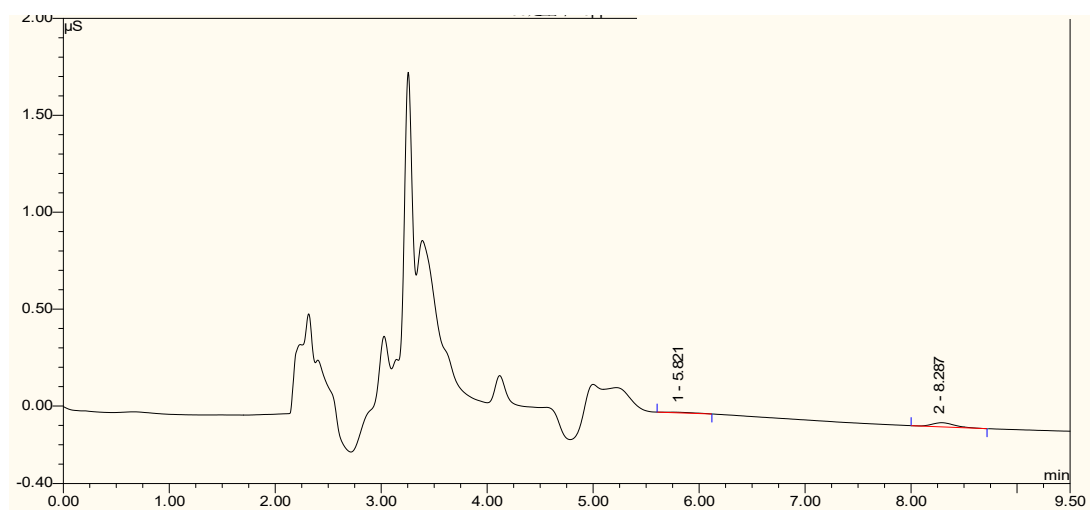


图5-56 氢氧根淋洗体系 ClO_4^- 标准谱图- $10\text{ }\mu\text{g/L}$ $200\text{ }\mu\text{L}$

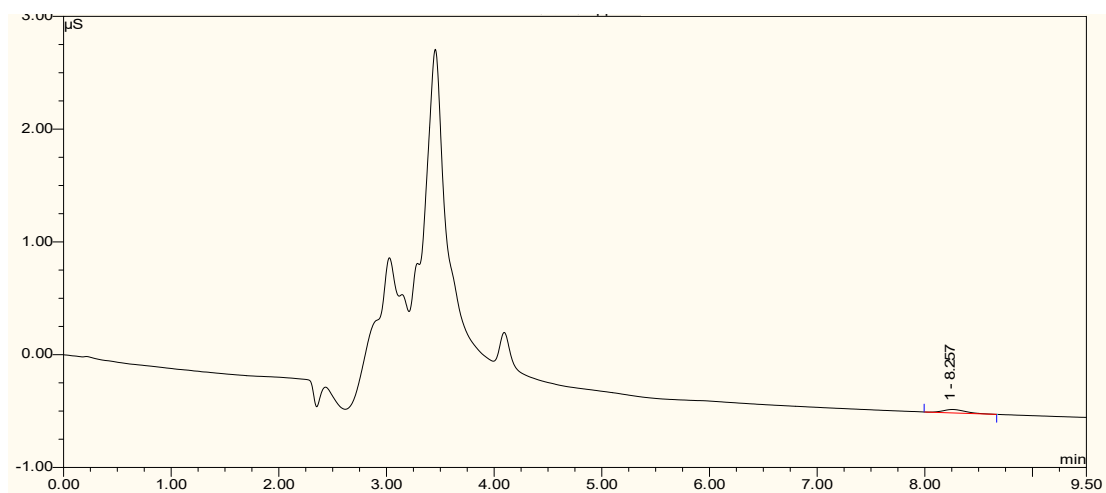


图5-57 氢氧根淋洗体系 ClO_4^- 标准谱图- $5\text{ }\mu\text{g/L}$ $500\text{ }\mu\text{L}$

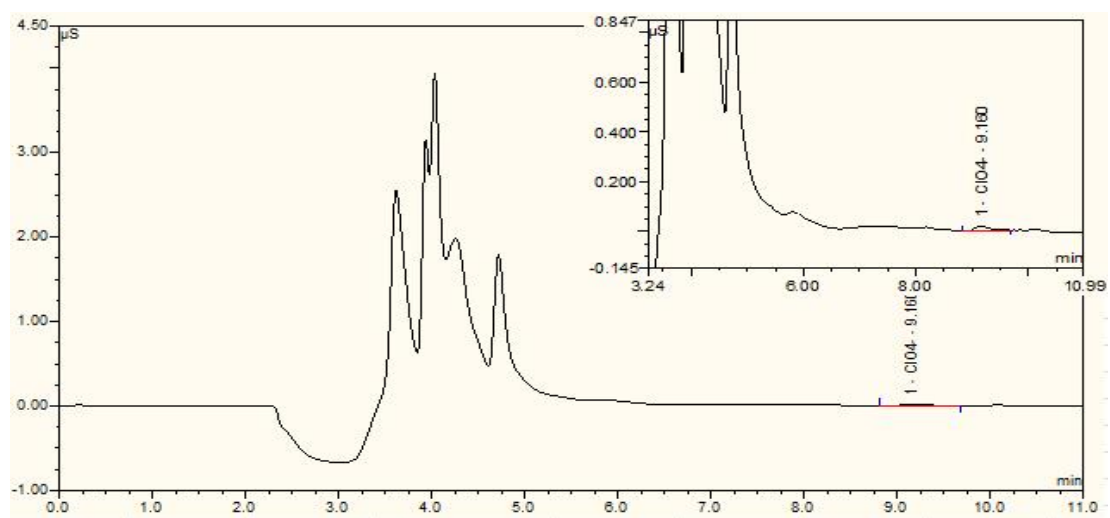


图5-58 氢氧根淋洗体系 ClO_4^- 标准谱图- $2\text{ }\mu\text{g/L}$ $1000\text{ }\mu\text{L}$

5.3.6.1.6 检测器的选择

离子色谱法常用的检测器有电化学检测器和光学检测器两大类。电化学检测器是一种利用电极两端电信号变化来定量分析的检测器。主要包括：电导检测器、直流安培检测器和积分安培检测器等。其中电导检测器是离子色谱最常用的检测器，主要用于分析痕量无机阴阳离子。安培检测器可用于测量在外加电压下能够在工作电极上产生氧化或还原反应的物质，直流安培检测器主要用于分析酚类化合物、碘离子、氰化物、硫化物等；积分安培检测器主要适用于糖类和氨基酸类化合物的分析。

光学检测器是利用溶液对于入射光吸收的程度不同来进行定量分析的检测器，包括了紫外-可见分光光度计和荧光检测器等。如六价铬的检测就是首先发生显色反应，然后依据朗伯比尔定律，溶液对于光的吸收与溶液浓度、摩尔吸光系数和溶液宽度成正比进行测定。

本标准选取检测器时既要求其适用于目标化合物，又需其具有较宽的定量检测线性范围、较高的灵敏度与较好的选择性及重现性，电导检测器可符合这两项要求。一般离子色谱仪电导检测器是基于离子化合物溶液具有导电性，其电导率与离子的性质和浓度相关而进行检测。为降低背景噪声值、加大目标物信号响应值，一般采用抑制型电导方式来提高信噪比以得到更高的灵敏度与更低的检出限。抑制器的型号一般需要与电导检测池型号相匹配，本标准编制过程中使用到的抑制器型号包括 ADRS 600 (4 mm)和 MSM Rator A。

5.3.6.1.7 检测温度的选择

离子色谱法测定过程中的温度控制主要包括色谱柱温度控制和电导池温度控制。电导池控制的温度一般为固定的，根据各仪器厂家要求进行设置；色谱柱温度发生变化，将会使固定相的质量传递特性出现变化，同时在目标物和固定相离子的实际交换过程中，对离子化的程度产生直接影响，使得目标物的保留逐渐发生改变。离子的保留包括吸热和放热两种过程，当离子交换过程为放热时，溶质的保留时间随温度的增加而减小；当离子交换过程为吸热时，溶质的保留时间随温度的增加而增加。即随着柱温的改变，某些离子的保留时间会增加，另一些则会减小。柱温的变化还往往伴随着系统压力的变化，一般来说，当柱温升高，系统压力减小；当柱温降低，系统压力增大。一般情况下，柱温需设定在 60 °C 以下。因此，编制组考察了碳酸盐淋洗体系和氢氧根淋洗体系柱温对高氯酸盐分析的影响。在不同的柱温下，采用瑞士万通 Metrosep A supp 4 (250×4 mm) 和 Dionex AS20 (250×4 mm) 色谱柱，以 10 种混合离子标准溶液、实际样品、实际样品加标

进样检测，考察不同柱温下系统的压力，高氯酸盐与干扰离子的分离度，以及低浓度实际样品检测的正正确度（以加标回收率为考察指标），检测结果见表 5-6。可以看出，在碳酸盐淋洗体系中，随着柱温的增加，系统压力降低，保留时间减小，但仅在 50℃时已知干扰离子能与高氯酸盐实现基线分离。因此，分析柱温选择 50℃；在氢氧根淋洗体系中，随着柱温的升高，系统压力也降低，但保留时间却呈缓慢上升，实际样品加低浓度标准溶液回收率均较好，高氯酸盐与干扰离子均能实现基线分离，但分离度逐渐降低。综合考虑上述因素和实验呈现效果，30℃、40℃、50℃、60℃均可用于高氯酸盐的分析，去掉较极端条件，选择 40℃、50℃均可用于样品分析。但在后续进行实际样品分析时发现，四川省地表水中部分样品在 30℃（图 5-71）、40℃（图 5-72）时，会有一未知物质难以与高氯酸盐基线分离，在 50℃（图 5-73）却能实现基线分离。因此，选择柱温为 50℃。

表5-6 淋洗液流速对高氯酸盐分析的影响

淋洗体系	柱温 (℃)	压力 (MPa/psi)	高氯酸盐 RT (min)	与最近干扰离子 的分离度	生活污水/地表水(未检出) +5μg/L ClO ₄ ⁻	
					回收率 (%)	色谱图
碳酸盐淋洗体系	20	7.8	26.9	0.9, 图5-59	—	
	30	7.0	20.7	未分离, 图5-60	—	
	40	6.0	17.2	0.9, 图6-61	—	
	50	5.2	14.6	2.2, 图5-62	102	图5-63
氢氧根淋洗体系	30	2802	9.0	6.7, 图5-64	102	图5-41
	40	2413	9.3	5.8, 图5-65	95.4	图5-66
	50	2125	9.6	4.7, 图5-67	106	图5-68
	60	1861	9.8	3.6, 图5-69	91.0	图5-70

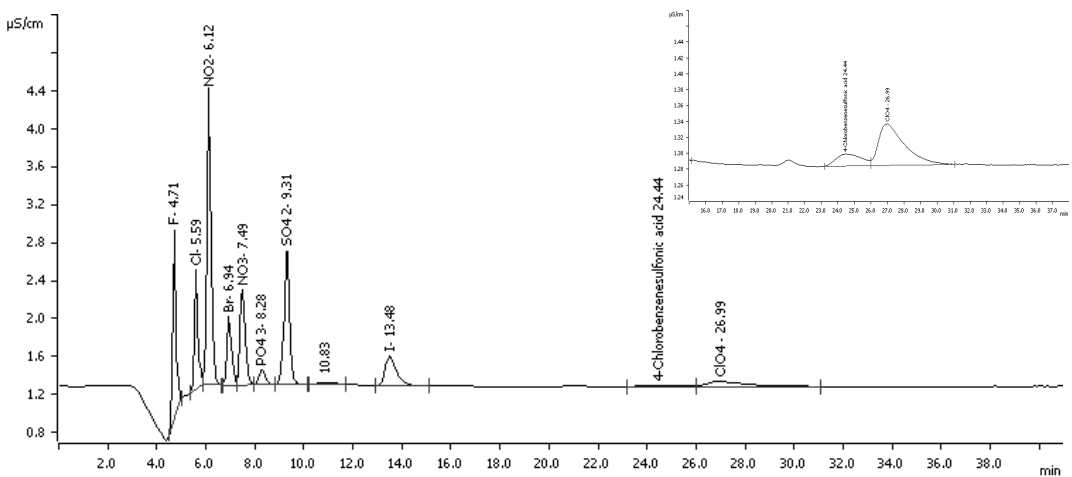


图5-59 碳酸盐淋洗体系10种混合离子标准谱图-20℃

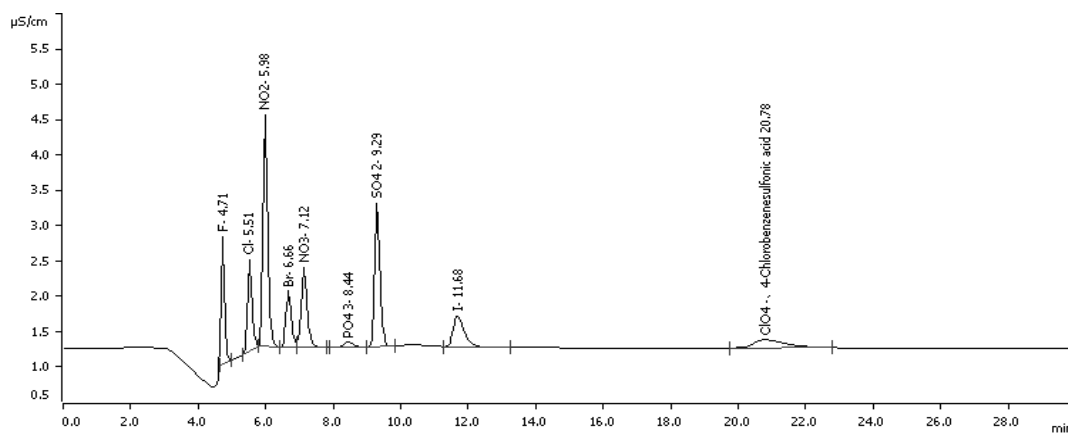


图5-60 碳酸盐淋洗体系10混合离子标准谱图-30°C

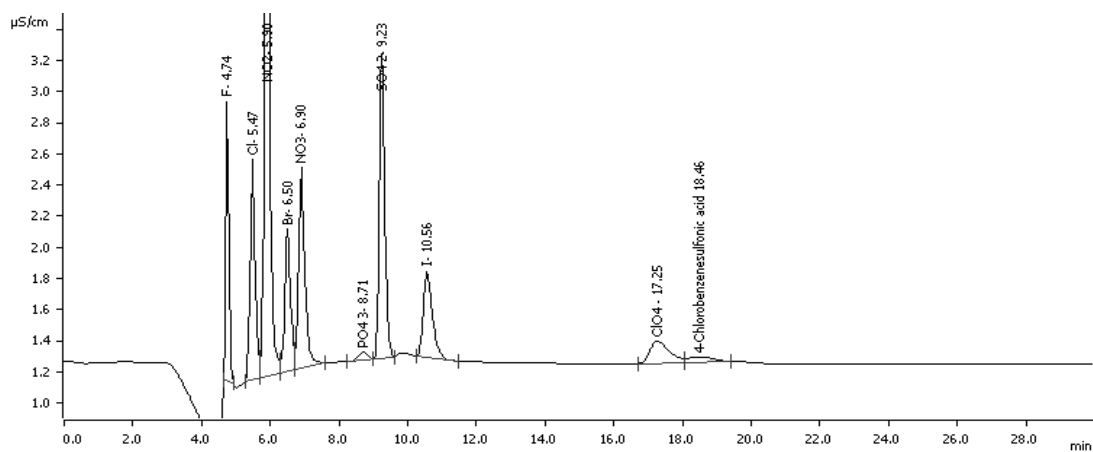


图5-61 碳酸盐淋洗体系10混合离子标准谱图-40°C

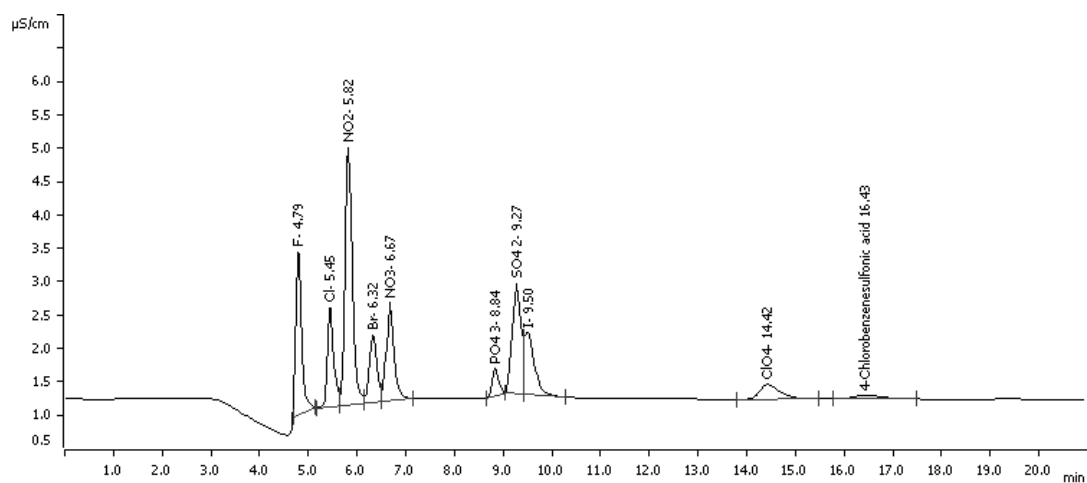


图5-62 碳酸盐淋洗体系10混合离子标准谱图-50°C

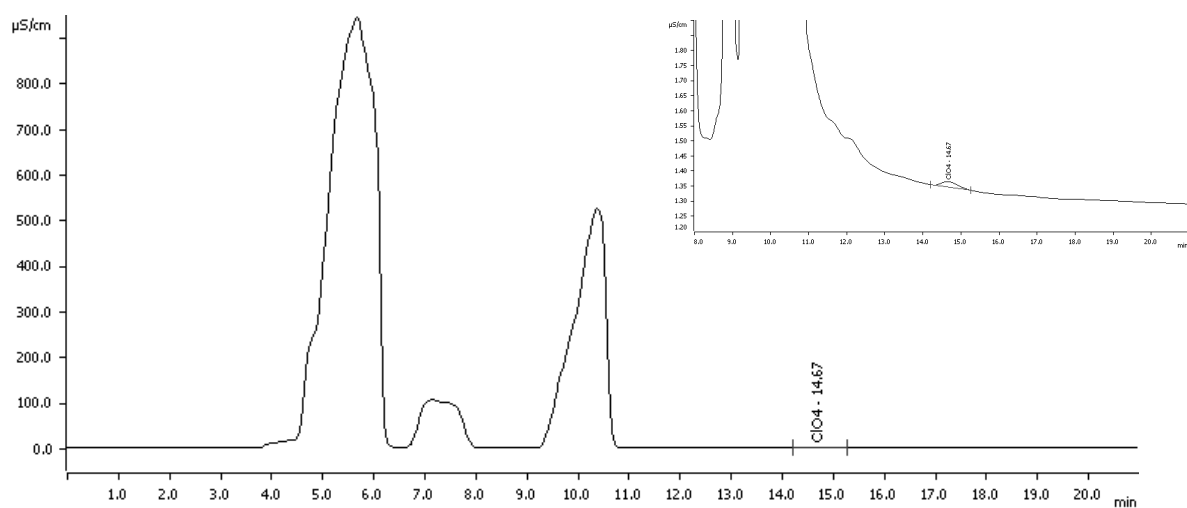


图5-63 碳酸盐淋洗体系实际样品加标谱图-50°C

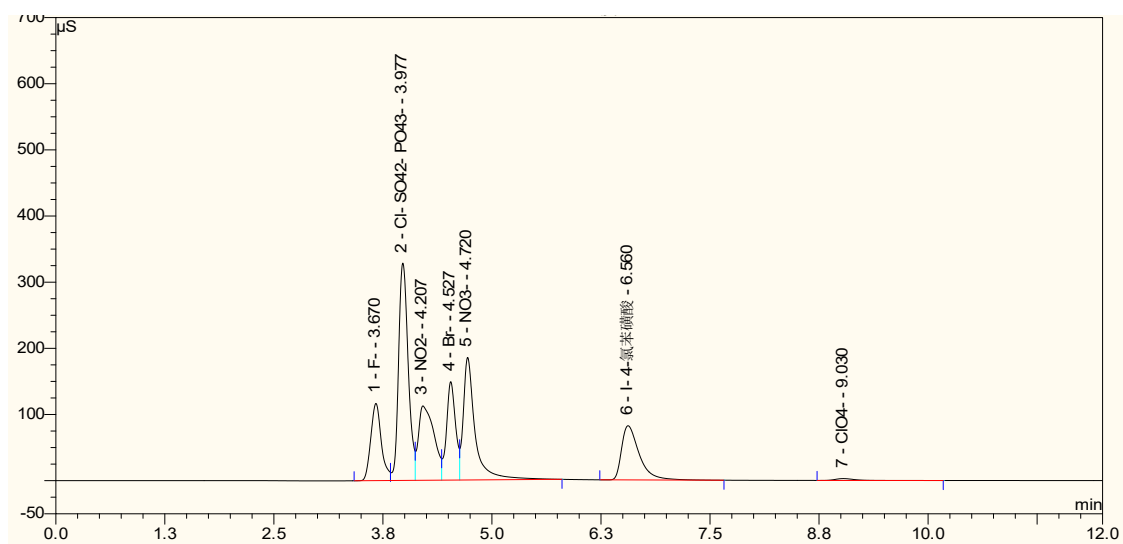


图5-64 氢氧根淋洗体系10种混合离子标准谱图-30°C

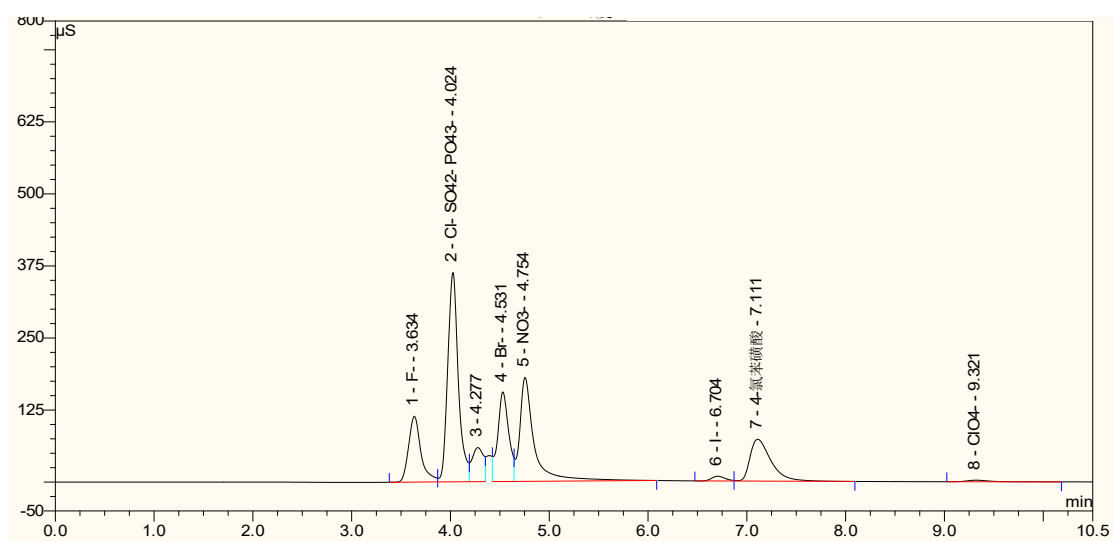


图5-65 氢氧根淋洗体系10种混合离子标准谱图-40°C

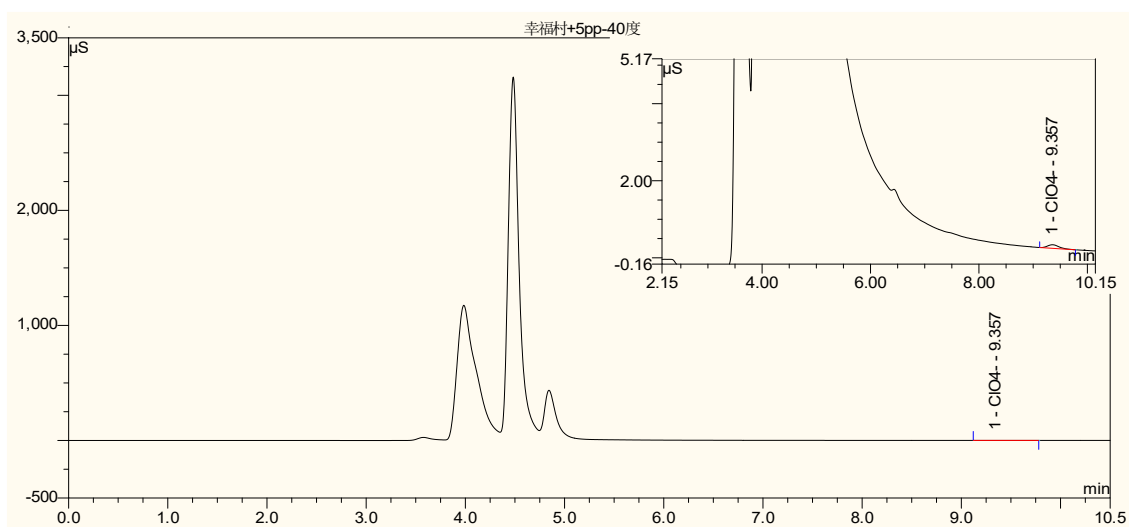


图5-66 氢氧根淋洗体系实际样品加标谱图-40℃

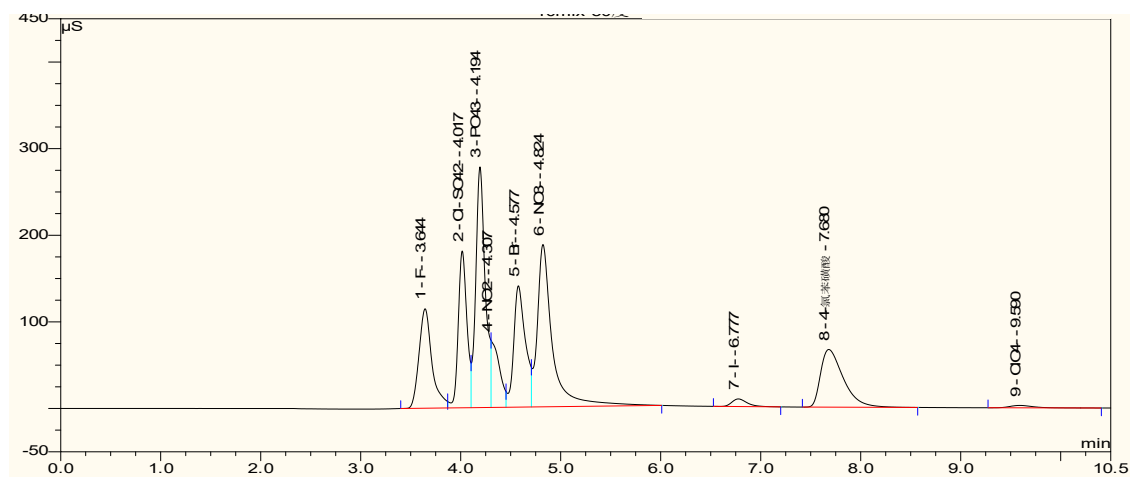


图5-67 氢氧根淋洗体系10种混合离子标准谱图-50℃

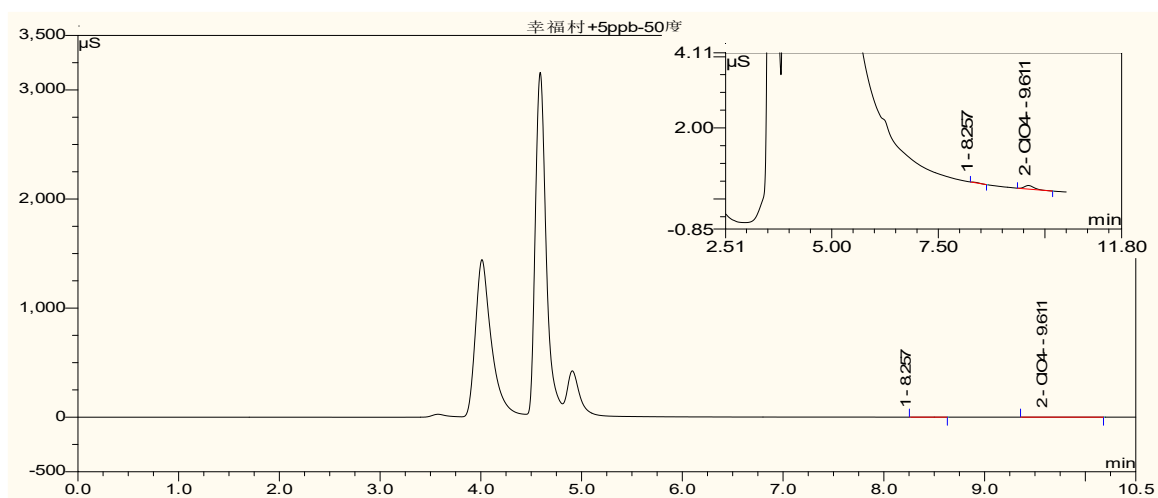


图5-68 氢氧根淋洗体系实际样品加标谱图-50℃

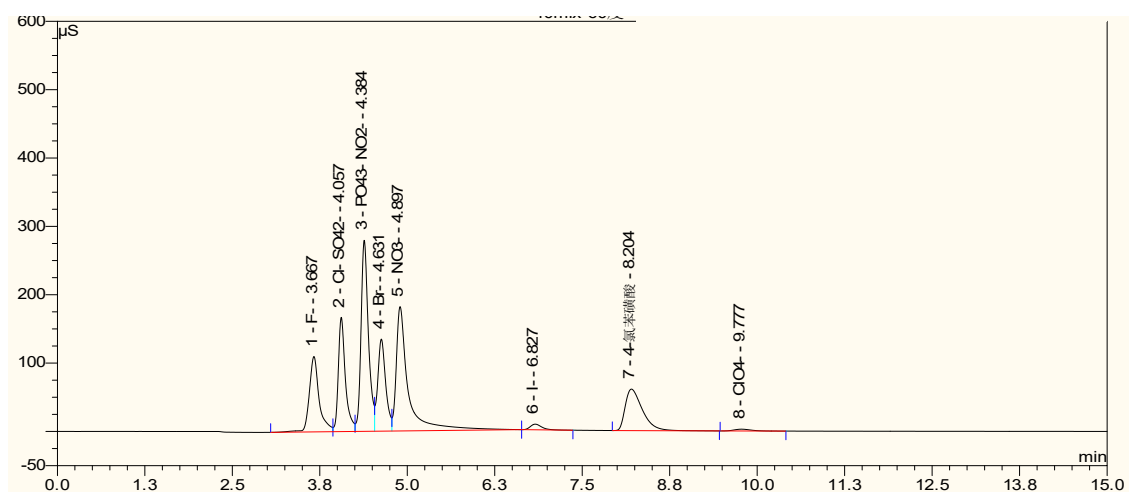


图5-69 氢氧根淋洗体系10种混合离子标准谱图-60℃

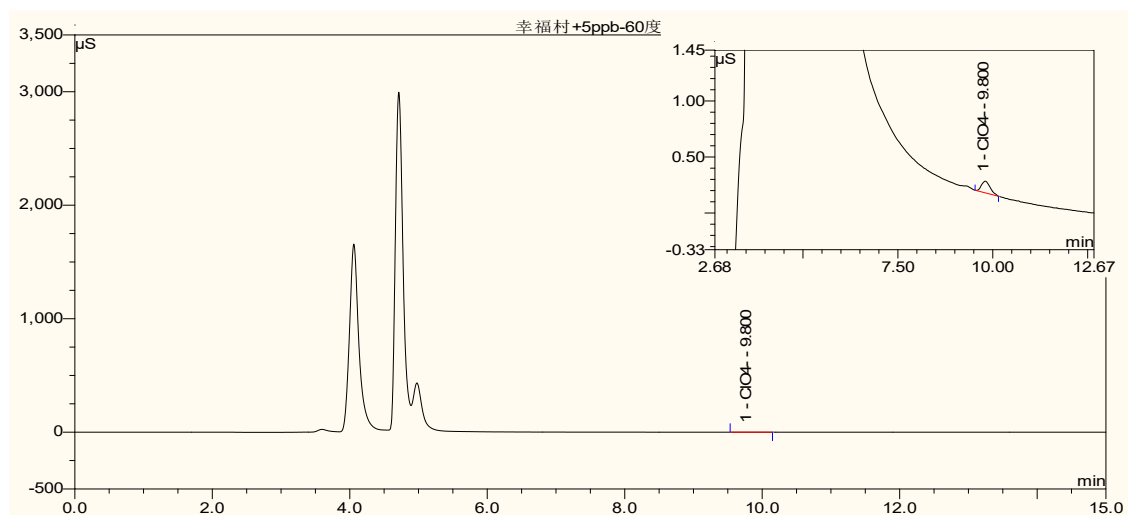


图5-70 氢氧根淋洗体系实际样品加标谱图-60℃

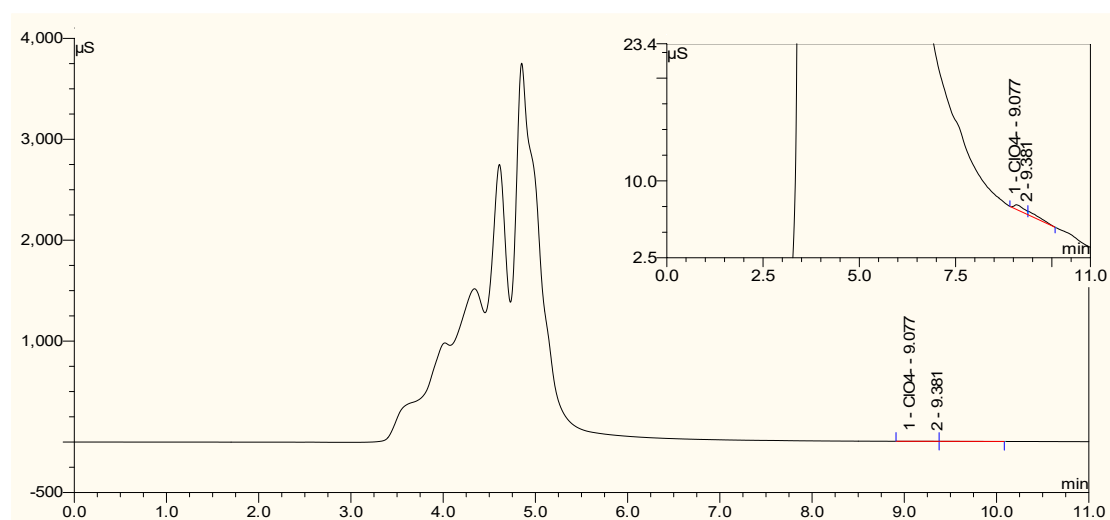


图5-71 氢氧根淋洗体系实际样品分析谱图-30℃

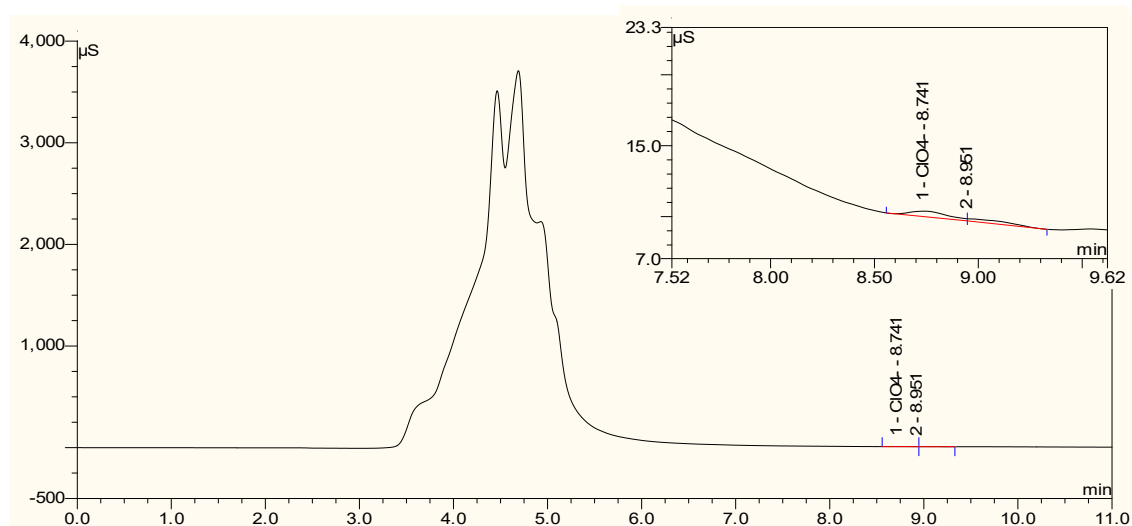


图5-72 氢氧根淋洗体系实际样品分析谱图-40℃

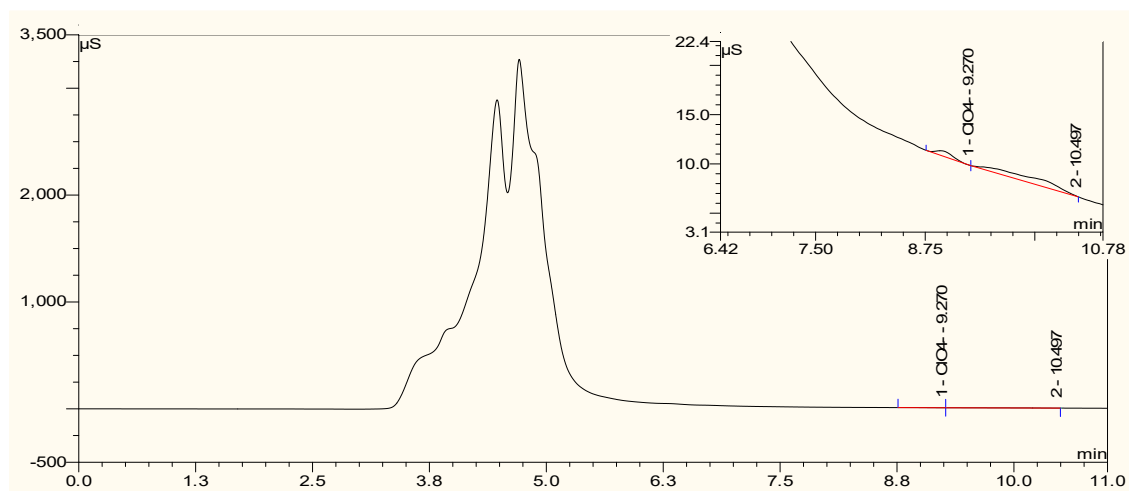


图5-73 氢氧根淋洗体系实际样品分析谱图-50℃

5.3.6.2 分析条件小结

5.3.6.2.1 氢氧根淋洗体系

填料基质为聚苯乙烯/二乙烯基苯、聚乙基乙烯基苯/二乙烯基苯，具有季铵盐离子交换基团，配相应阴离子保护柱，或其他等效阴离子色谱柱，适用于氢氧根淋洗液，如Dionex AS20（250 mm×4 mm）及其配套保护柱。

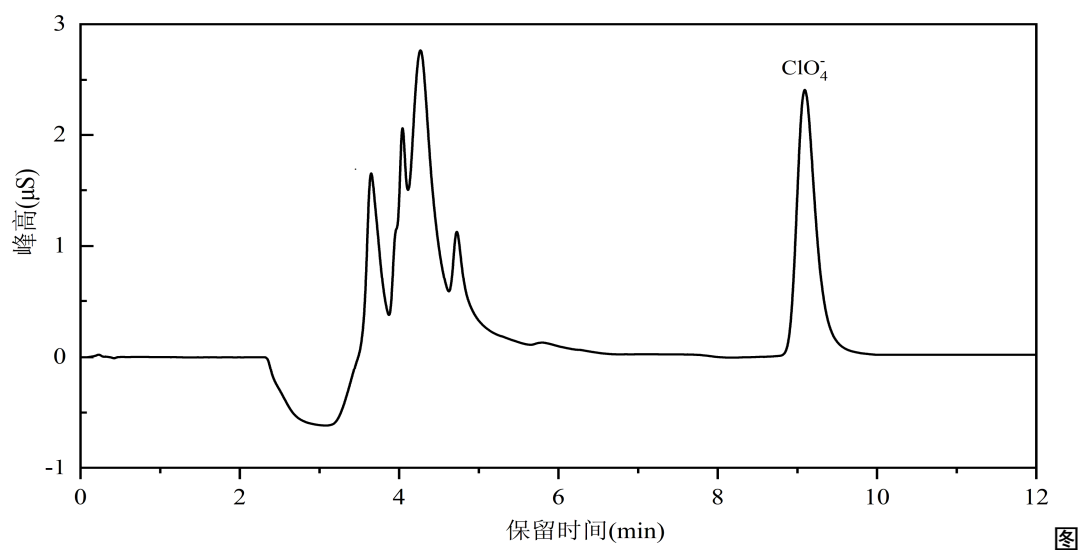
流速：1.2 mL/min；

柱温：50℃；

进样体积：1 mL；

淋洗液：40 mmol/L KOH。

此条件下，高氯酸盐标准色谱图如图5-74所示。



5-74 高氯酸盐标准色谱图（200 µg/L，离子色谱氢氧根淋洗体系）

5.3.6.2.2 碳酸盐淋洗体系

色谱柱：填料基质为聚苯乙烯/二乙烯基苯、聚乙烯醇等高聚物基质，具有季铵盐离子交换基团，配相应阴离子保护柱，或其他等效阴离子色谱柱，适用于碳酸盐淋洗液阴离子，如瑞士万通Metrosep A supp 4（250 mm×4 mm）及其配套保护柱。

流速：1.0 mL/min；

柱温：50 °C；

进样体积：1 mL；

淋洗液：4.0 mmol/L Na₂CO₃/1.7 mmol/L NaHCO₃；

此条件下，标准色谱图如图5-75所示。

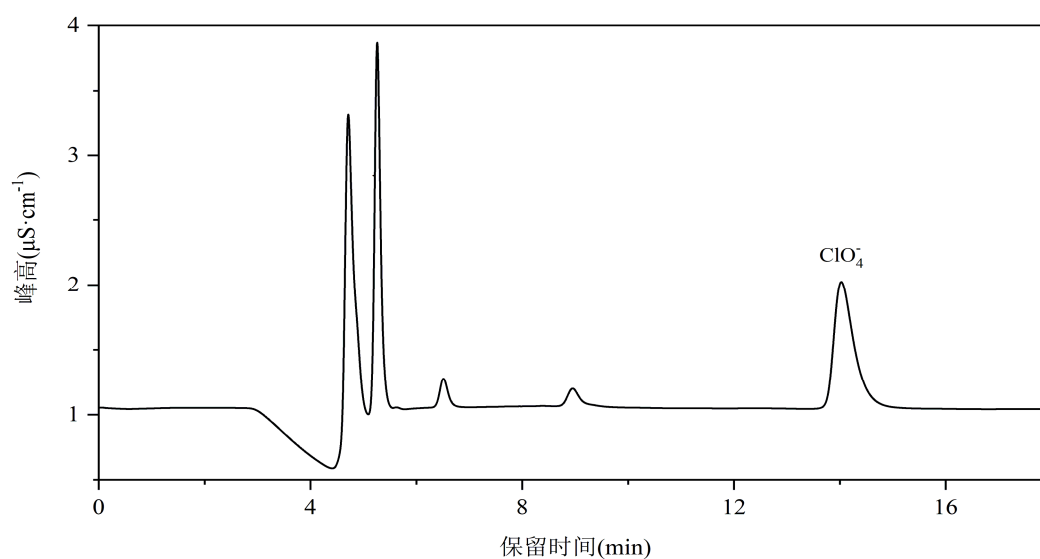


图5-75 高氯酸盐标准色谱图（200 µg/L，离子色谱碳酸盐淋洗体系）

5.3.6.3 校准曲线的绘制

取一定量高氯酸盐标准使用液于10 mL容量瓶中，用水定容至刻线，制备至少5个浓度点的标准系列，在第5.3.6.2节的分析条件下，按照低浓度到高浓度的顺序依次对标准系列溶液进样分析。参考高氯酸盐质量浓度分别为2.0 µg/L、5.0 µg/L、10.0 µg/L、20.0 µg/L、50.0 µg/L、100 µg/L、200 µg/L，以高氯酸盐的浓度为横坐标，以其对应的峰面积或峰高为纵坐标，建立标准曲线。以高氯酸盐质量浓度为横坐标，峰面积为纵坐标，绘制标准曲线。

结果显示：离子色谱法在2.0 µg/L~200 µg/L范围内线性良好，碳酸盐淋洗体系线性回归方程为 $y=0.0031x-0.0034$ ，线性相关系数为0.9997，校准曲线绘制数据如表5-7所示，拟合的校准曲线如图5-76所示；氢氧根淋洗体系线性回归方程为 $y=0.0023x-0.0065$ ，线性相关系数为0.9993，校准曲线绘制数据如表5-8所示，拟合的校准曲线如图5-77所示。

表5-7 碳酸盐淋洗体系标准曲线

分析编号	1	2	3	4	5	6	7	8
浓度 (µg/L)	0.0	2.0	5.0	10.0	20.0	50.0	100	200
峰面积 (µS*min)	0.000	0.006	0.014	0.026	0.057	0.148	0.315	0.622
回归方程	$y=0.0031x-0.0034$							
相关系数	$r=0.9997$							

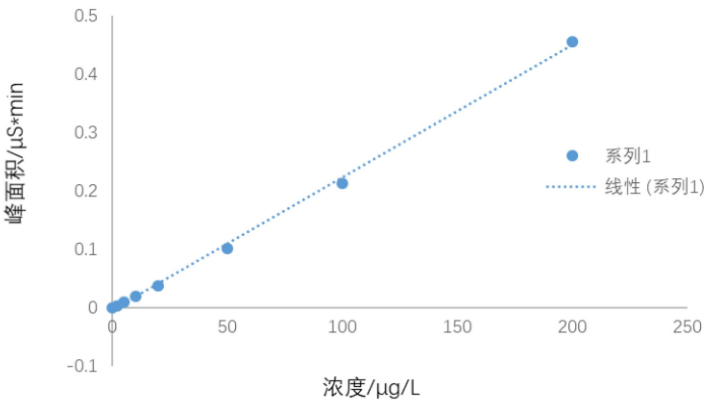


图5-76 0~200µg/L高氯酸盐浓度与色谱峰峰面积的关系（碳酸盐淋洗体系）

表5-8 氢氧根淋洗体系标准曲线

分析编号	1	2	3	4	5	6	7	8
浓度 (µg/L)	0.0	2.0	5.0	10.0	20.0	50.0	100	200
峰面积 (µS*min)	0.000	0.003	0.009	0.019	0.037	0.101	0.213	0.456
回归方程	$y=0.0023x-0.0065$							
相关系数	0.9993							

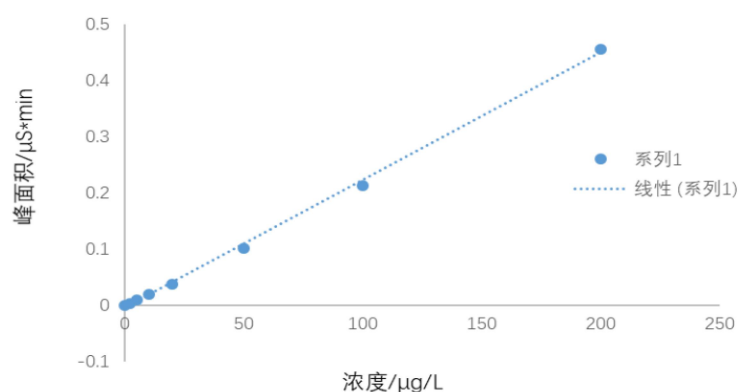


图5-77 0~200μg/L高氯酸盐浓度与色谱峰峰面积的关系（氢氧根淋洗体系）

5.3.6.4 试样的测定

5.3.6.4.1 试样的测定

按照与标准曲线建立相同的仪器条件进行试样的测定。若试样测定结果超出标准曲线范围，应稀释后重新测定，同时记录试样稀释倍数 D。

5.3.6.4.2 空白试样的测定

以实验用水代替样品，按照与试样测定相同的步骤进行空白试样的测定。

5.3.6.5 方法的检出限与准确度

5.3.6.5.1 方法的检出限与测定下限

根据《环境监测分析方法标准制订技术导则》（HJ 168-2020）附录A中有关检出限的规定，按照样品分析的全部步骤，重复7次空白加标试验。以估计方法检出限的3~5倍含量进行加标，加标浓度为2.0μg/L，再按照样品分析的全部步骤进行7次加标试验测定。计算7次平行测定的标准偏差，按下列公式计算方法检出限。

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

其中：t（n-1,0.99）为置信度为99%、自由度为n-1时的t值；n为重复分析的样品数，连续分析7个样品，在99%的置信区间，t（6,0.99）=3.143；s为7次平行测定的标准偏差，检出限和测定下限测定数据见表5-9~5-10。

表5-9 离子色谱氢氧根淋洗体系方法检出限

平行样品		试样	备注
测定结果	1	2.00	
	2	2.01	

	3	2.14	
	4	1.73	
	5	1.80	
	6	1.84	
	7	1.97	
平均值 (μg/L)		1.93	
标准偏差 S (μg/L)		0.143	
t 值		3.143	
检出限 (μg/L)		0.5	
测定下限 (μg/L)		2.0	

表5-10 离子色谱碳酸盐淋洗体系方法检出限

平行样品		试样	备注
测定结果	1	2.14	
	2	1.89	
	3	1.88	
	4	1.94	
	5	2.18	
	6	1.92	
	7	2.14	
平均值 (μg/L)		2.23	
标准偏差 S (μg/L)		0.143	
t 值		3.143	
检出限 (μg/L)		0.5	
测定下限 (μg/L)		2.0	

由表5-9和表5-10中的测定结果可知，当进样体积为1 mL时，离子色谱法氢氧根淋洗体系和碳酸盐淋洗体系测定高氯酸盐的检出限均为0.5 μg/L，测定下限均为2.0 μg/L。

5.3.6.5.2 方法的准确度

通过重复测定高、中、低浓度标准溶液，不同浓度水平有证标准物质以及实际样品和实际样品加标，计算相对标准偏差来检验方法的精密度，计算相对误差和实际样品加标回收率来检验方法的正确度。氢氧根淋洗体系和碳酸盐淋洗体系的准确度实验结果如表5-11和5-15所示。

表 5-11 氢氧根淋洗体系准确度（标准溶液和有证标准物质）

序号	标准溶液			有证标准物质			
	浓度 1 (2.0μg/L)	浓度 2 (20.0μg/L)	浓度 3 (180μg/L)	编号： BW80134D W-G0088949	编号： NCSZ-CIO 4 ⁻ 25μg/L	编号： NCSZ-CI O ₄ ⁻ 45μg/L	编号： BW80134D W-G0089919

测定结果 ($\mu\text{g/L}$)	1	2.1	19.0	184	11.3	22.7	45.2	75.5
	2	1.7	18.6	186	9.9	22.7	43.8	74.9
	3	1.8	19.0	187	9.7	24.0	45.9	75.6
	4	1.8	19.1	187	9.6	24.0	45.0	73.8
	5	2.0	18.5	187	9.4	23.2	44.9	73.8
	6	1.9	19.3	188	9.4	23.7	44.5	74.4
平均值 \bar{x} ($\mu\text{g/L}$)		1.9	18.9	186	9.9	23.4	44.9	74.7
标准偏差 S ($\mu\text{g/L}$)		0.15	0.31	1.4	0.72	0.60	0.70	0.80
相对标准偏差 RSD (%)		7.9	1.6	0.75	7.3	2.6	1.6	1.1
标准样品浓度 ($\mu\text{g/L}$)		2.0	20.0	180	10.7	25.0	45.0	70.0
相对误差 RE (%)		-5.0	-5.5	3.3	-7.5	-6.4	-0.22	6.7

表 5-12 氢氧根淋洗体系准确度 (实际样品和样品加标)

序号		试样											
		地下水		地表水		生活污水-1		生活污水-2		工业废水-1		工业废水-2	
		样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品
测定结果 ($\mu\text{g/L}$)	1	480	896	22.1	59.7	ND	80.9	1.38×10^3	3.36×10^3	ND	73.7	3.49×10^5	6.15×10^5
	2	488	896	21.6	58.7	ND	79.6	1.35×10^3	3.40×10^3	ND	62.4	3.48×10^5	6.20×10^5
	3	495	888	21.7	58.9	ND	78.0	1.36×10^3	3.37×10^3	ND	61.5	3.45×10^5	6.20×10^5
	4	493	888	21.5	59.4	ND	79.2	1.34×10^3	3.38×10^3	ND	59.5	3.46×10^5	6.20×10^5
	5	481	872	21.0	58.5	ND	79.1	1.35×10^3	3.41×10^3	ND	59.4	3.46×10^5	6.20×10^5
	6	489	880	21.5	59.9	ND	78.7	1.33×10^3	3.42×10^3	ND	64.0	3.48×10^5	6.15×10^5
平均值 \bar{x} , \bar{y} ($\mu\text{g/L}$)		488	887	22.0	59.2	—	79.0	1.35×10^3	3.39×10^3	—	63.4	3.47×10^5	6.18×10^5
标准偏差 S ($\mu\text{g/L}$)		6.2	9.4	0.36	0.55	—	0.97	17	24	—	5.3	1.5×10^3	2.6×10^3
相对标准偏差 RSD (%)		1.3	1.1	1.7	0.93	—	1.2	1.3	0.71	—	8.4	0.43	0.42
加标量 μ ($\mu\text{g/L}$)		50.0		40.0		70.0		50.0		70.0		50.0	
加标回收率 P (%)		99.8		93.0		113		102		90.6		108	
备注: 地下水稀释 8 倍后分析, 生活污水-2 稀释 40 倍后分析, 工业废水-2 稀释 5000 倍后分析, 加标浓度为稀释后的加标浓度													

由表5-11~5-12可见, 离子色谱法氢氧根淋洗体系测定高氯酸盐的相对标准偏差在0.42%~8.4%之间, 相对误差在-7.5%~6.7%之间, 加标回收率在90.6%~113%之间。

表 5-13 碳酸盐淋洗体系准确度 (标准溶液和有证标准物质)

序号		标准溶液			有证标准物质			
		浓度 1 ($2.0 \mu\text{g/L}$)	浓度 2 ($20.0 \mu\text{g/L}$)	浓度 3 ($180 \mu\text{g/L}$)	编号: BW80134 DW-G008 8949	编号: NCSZ- ClO_4^- -25 $\mu\text{g/L}$	编号: NCSZ- ClO_4^- -45 $\mu\text{g/L}$	编号: BW80134 DW-G008 9919
测定结果	1	2.3	19.6	180	11.0	24.6	44.2	74.7
	2	2.1	19.1	180	11.4	24.7	44.3	74.5

(μg/L)	3	2.3	19.7	179	11.1	24.6	43.7	74.8
	4	2.1	19.6	179	11.0	24.4	43.4	75.2
	5	2.2	19.8	181	11.6	24.6	43.9	74.2
	6	2.2	19.3	180	11.1	24.9	43.6	74.9
平均值 \bar{x} (μg/L)		2.2	19.5	180	11.2	24.6	43.8	74.7
标准偏差 S (μg/L)		0.089	0.28	0.68	0.23	0.14	0.33	0.34
相对标准偏差 RSD (%)		4.0	1.4	0.38	2.1	0.55	0.76	0.45
标准样品浓度 (μg/L)		2.0	20.0	180	10.7	25.0	45.0	70.0
相对误差 RE (%)		10	-2.5	0	4.7	-1.6	-2.7	6.7

表 5-14 碳酸盐淋洗体系准确度（实际样品和样品加标）

序号		试样											
		地下水		地表水		生活污水-1		生活污水-2		工业废水-1		工业废水-2	
		样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品
测定结果 (μg/L)	1	481	992	23.7	47.3	ND	68.7	1.32×10 ³	2.85×10 ³	ND	71.8	3.41×10 ⁵	6.98×10 ⁵
	2	497	982	24.2	46.8	ND	69.2	1.33×10 ³	2.84×10 ³	ND	69.5	3.39×10 ⁵	7.02×10 ⁵
	3	480	983	24.4	47.1	ND	69.4	1.34×10 ³	2.83×10 ³	ND	70.2	3.38×10 ⁵	7.03×10 ⁵
	4	481	960	24.2	47.2	ND	69.4	1.28×10 ³	2.85×10 ³	ND	70.0	3.38×10 ⁵	7.03×10 ⁵
	5	478	980	24.4	47.2	ND	69.2	1.31×10 ³	2.82×10 ³	ND	70.0	3.36×10 ⁵	7.04×10 ⁵
	6	483	1.00×10 ³	24.1	46.3	ND	67.0	1.32×10 ³	2.82×10 ³	ND	69.9	3.30×10 ⁵	7.00×10 ⁵
平均值 \bar{x} , \bar{y} (μg/L)		483	983	24.2	47.0	—	68.8	1.32×10 ³	2.84×10 ³	—	70.2	3.37×10 ⁵	7.02×10 ⁵
标准偏差 S (μg/L)		7.1	14	0.27	0.38	—	0.91	21	14	—	0.79	3.8×10 ³	2.2×10 ³
相对标准偏差 RSD (%)		1.5	1.4	1.1	0.81	—	1.3	1.6	0.49	—	1.1	1.1	0.32
加标量 μ (μg/L)		50.0		25.0		70.0		40.0		70.0		70.0	
加标回收率 P (%)		100		91.2		98.3		95.0		100		104	
备注：地下水稀释 10 倍后分析，生活污水-2 稀释 40 倍后分析，工业废水-2 稀释 5000 倍后分析，加标浓度为稀释后的加标浓度													

由表5-13～5-14可见，离子色谱法碳酸盐淋洗体系测定高氯酸盐的相对标准偏差在0.32%～4.0%之间，相对误差在-2.7%～10%之间，加标回收率在91.2%～104%之间。

表 5-15 碳酸盐淋洗体系和氢氧根淋洗体系测定同一样品的相对偏差

淋洗体系		实际样品				有证标物质			
		地表水	地下水	生活污水 (mg/L)	工业废水 (mg/L)	BW80134 DW-G008 8949	NCSZ-Cl O ₄ -25μg/L	NCSZ-Cl O ₄ -45μg/L	BW8013 4DW-G 0089919
测定结果 (μg/L)	碳酸盐淋洗体系	24.2	483	1.32	337	11.2	24.6	43.8	74.7
	氢氧根淋洗体系	22.0	488	1.35	347	9.9	23.4	44.9	74.7
相对偏差 (%)		4.8	0.51	1.1	1.5	6.2	2.5	1.2	0

由表5-15可见，采用离子色谱法氢氧根淋洗体系与离子色谱法碳酸盐淋洗体系测定同一样品的相对偏

差在0%~6.2%之间。

5.3.7 结果计算与表示

样品中高氯酸盐的质量浓度按照下列公式进行计算：

$$\rho = \rho_1 \times D$$

式中： ρ ——样品中高氯酸盐的质量浓度， $\mu\text{g/L}$ ；

ρ_1 ——由标准曲线得到的试样中高氯酸盐的质量浓度， $\mu\text{g/L}$ ；

D ——稀释倍数。

测定结果小数位数与方法检出限一致，最多保留三位有效数字。

5.4 高效液相色谱-质谱法

5.4.1 方法原理

样品经水相微孔滤膜过滤后，目标化合物随流动相进入液相色谱柱分离，采用三重四极杆质谱进行检测，根据保留时间和特征离子峰定性，内标法定量。

5.4.2 干扰和消除

高效液相色谱-质谱中的基质效应是由于基质中非挥发性组分与待测物质在离子化的过程中产生竞争，影响待测物的离子化效率，这种影响表现为离子抑制或离子增强。产生基质效应的干扰性物质分为两类，一类叫做“内源性物质”，源自于被分析样品本身，包括离子型化合物、非极性化合物、极性化合物或其他物质等；另一类叫做“外源性物质”，主要来源于样品分析过程（全过程分析，包括样品预处理）中的外部环境，包括不满足方法要求的试剂、材料等。

高氯酸盐高效液相色谱-质谱分析不涉及复杂的前处理，使用的“外源性物质”并不多，实验时注意检查试剂、材料，使用满足方法要求的相关试剂和材料即可避免此类干扰。分析的“内源性物质”干扰主要来源于水质样品中在色谱柱上的保留特性与高氯酸盐相似的化合物，比如部分离子型化合物或其他极性或非极性物质。方法使用了梯度洗脱和内标法定量，在一定程度上消除或极大地减弱了这些干扰。经验证，在推荐的色谱质谱条件下，水中常见化合物一般不会对其分析产生影响，方法回收率较高。

5.4.3 试剂和材料

除非另有说明，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化合物，且电阻率 $\geq 18.2 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$ （25℃）的去离子水。

（1）乙腈（ CH_3CN ）：色谱纯。

- (2) 甲酸铵 (NH_4HCO_2)：色谱纯。
- (3) 高氯酸盐标准贮备液：参见第 5.3.3 节 (6)。
- (4) 高氯酸盐标准使用液：参见第 5.3.3 节 (7)。
- (5) 高氯酸盐内标贮备液： $\rho(\text{Cl}^{18}\text{O}_4^-)=100\text{ mg/L}$ 。

使用氧同位素标记高氯酸根作为内标，市售有证标准溶液，按照证书要求保存，使用前应恢复至室温，并摇匀。

- (6) 高氯酸盐内标使用液： $\rho(\text{Cl}^{18}\text{O}_4^-)=1.00\text{ mg/L}$ （参考浓度）。

将高氯酸盐内标贮备液按需要用水逐级稀释配制成所需浓度。

本标准对 1.00 mg/L 的高氯酸盐内标使用液，在 $0^\circ\text{C}\sim 4^\circ\text{C}$ 密封避光冷藏条件下进行保存实验，实验结果见图 5-78。可见，内标使用液在 51 天内 $0^\circ\text{C}\sim 4^\circ\text{C}$ 密封避光冷藏（上部留空），相对误差在 $\pm 10\%$ 以内（ $-6.6\%\sim 4.1\%$ ），变化较小。《生活饮用水标准检验方法 第 5 部分：无机非金属指标》（GB/T 5750.5-2023）中液相色谱-质谱的方法，规定的内标使用液 1.00 mg/L 在 $0^\circ\text{C}\sim 4^\circ\text{C}$ 密封避光条件下冷藏，保存时间为 1 个月。结合实验结果和 GB/T 5750.5-2023 规定，确定本标准 1.00 mg/L 内标使用液在 $0\sim 4^\circ\text{C}$ 密封避光条件下冷藏（上部留空），保存时间为 1 个月。

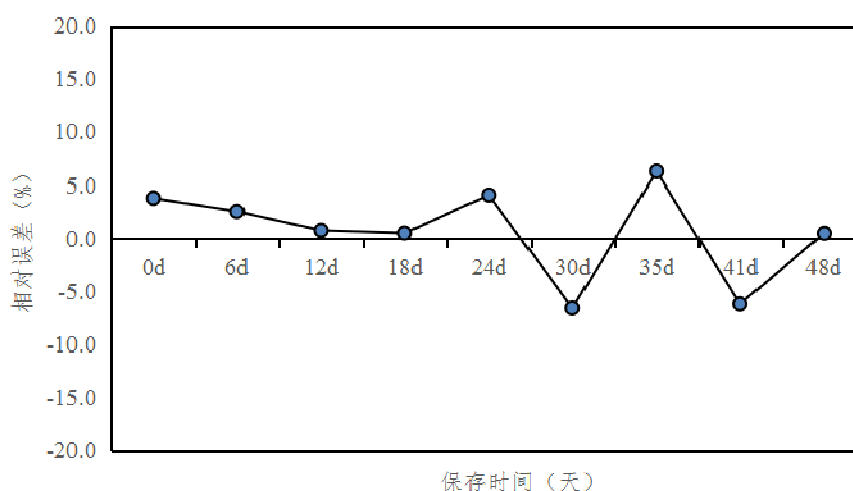


图 5-78 内标使用液保存时间实验结果

- (7) 动相 A—— 20 mmol/L 甲酸铵。

称取 1.2612 g 甲酸铵溶解到约 200 mL 水中，转移至 1000 mL 容量瓶，定容到刻线，摇匀，临用现配。

- (8) 水系微孔滤膜：参见第 5.3.3 节 (9)。

5.4.4 仪器和设备

- (1) 样品瓶：参见第 5.3.4 节 (1)。采样瓶材质考察实验及结果详见第 5.3.5.1 节。

(2) 高效液相色谱-质谱仪：液相色谱仪具备梯度洗脱功能；三重四极杆质谱仪配有电喷雾离子源，具备多反应监测功能。

(3) 液相色谱柱：柱填料为改性的十八烷基硅烷键合硅胶或其他等效色谱柱，同时具有反相和阴离子交换保留的特性。参考规格为 50 mm（柱长）×2.1 mm（内径），3 μm（粒径）。

(4) 进样瓶：棕色玻璃瓶，2 mL。

(5) 注射器：参见第 5.3.4 节（5）。

(6) 一般实验室常用仪器和设备。

5.4.5 样品

5.4.5.1 样品的采集

参见第 5.3.5.1 节。

5.4.5.2 样品的运输与保存

参见第 5.3.5.1 节。

5.4.5.3 试样的制备

样品经水系微孔滤膜过滤后，准确移取 1.0 mL 滤液于进样瓶中，再加入内标使用液，混匀，待测。内标使用液的加入量与校准时标准系列中内标加入量相同。

5.4.5.4 空白试样的制备

参见第 5.3.5.4 节。

5.4.6 分析步骤

5.4.6.1 质谱条件的选择

5.4.6.1.1 质谱调谐

使用生产商提供的方法程序要求进行仪器调谐并达到相应指标要求。

5.4.6.1.2 离子模式及离子源参数的确定

液相色谱-质谱常用的离子源主要有电喷雾电离（ESI）源、大气压化学电离（APCI）源、大气压光致电离（APPI）源。在 ESI 源中，样品在氮气流和强电场中形成带电液滴，并进一步蒸发解体，最终演变成气态离子，即样品通过溶剂蒸发离子化，是最软的电离方式。ESI 源适宜极性化合物和生物大分子（如蛋白质分子多肽等）的分析，因其灵敏度高而被广泛应用。APCI 源则是通过电晕针放电离子化，电离能力更强，适合相对分子质量小于 2000

的弱极性化合物的分析。APPI 源离子化需要参杂剂，喷雾后带参杂剂的样品溶液通过真空-紫外发出的电子使参杂剂带电后，电荷再转移至目标化合物使之带电从而离子化，适用于非极性和弱极性化合物的分析，尤其是对于含有多环芳烃等复杂结构的化合物具有较高的电离效率。

高氯酸盐属于强极性物质，且其分子质量较小。因此，在进行高氯酸盐的液相色谱-质谱分析时，通常采用电喷雾离子源（ESI）进行离子化。在第 3.2 节查阅的标准方法和文献方法所使用的液相色谱-质谱测定高氯酸盐所用离子源均为 ESI 源。因此，本方法采用 ESI 源进行电离。

图 5-79 展示了 1 mg/L 高氯酸盐标准溶液在 ESI 源负模式下的 Q1 扫描图。可以看出，负离子模式下有明显的高氯酸盐分子离子峰 m/z 98.8、 m/z 100.8 和 m/z 96.8，且 m/z 98.8 响应最高， m/z 100.6 次之。

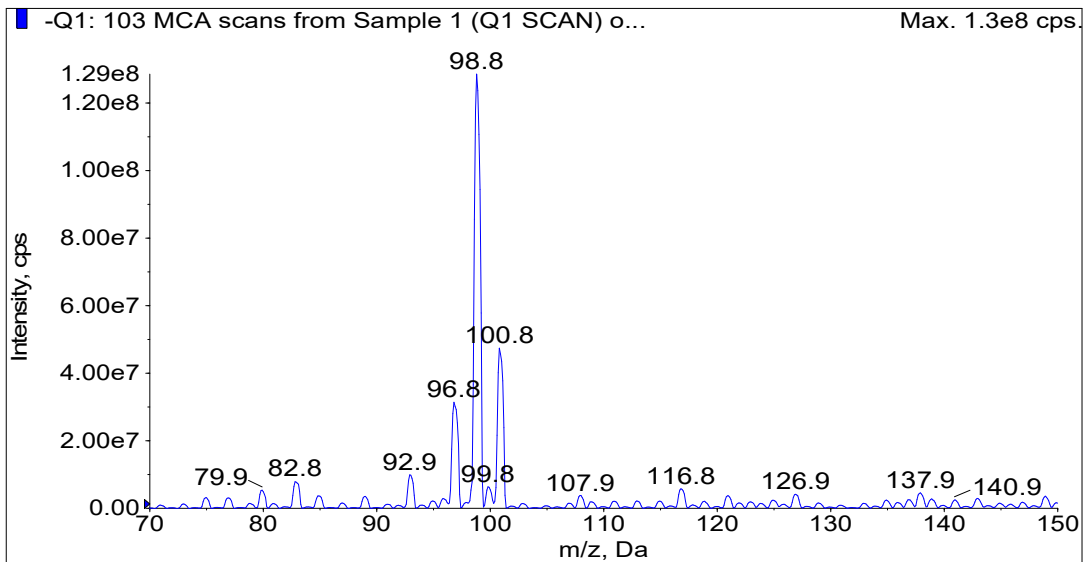
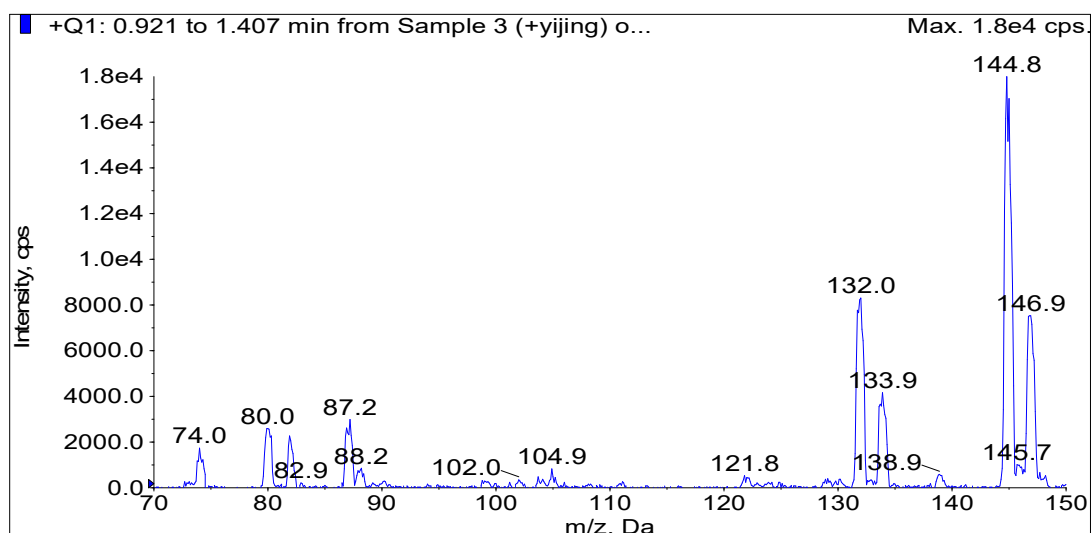
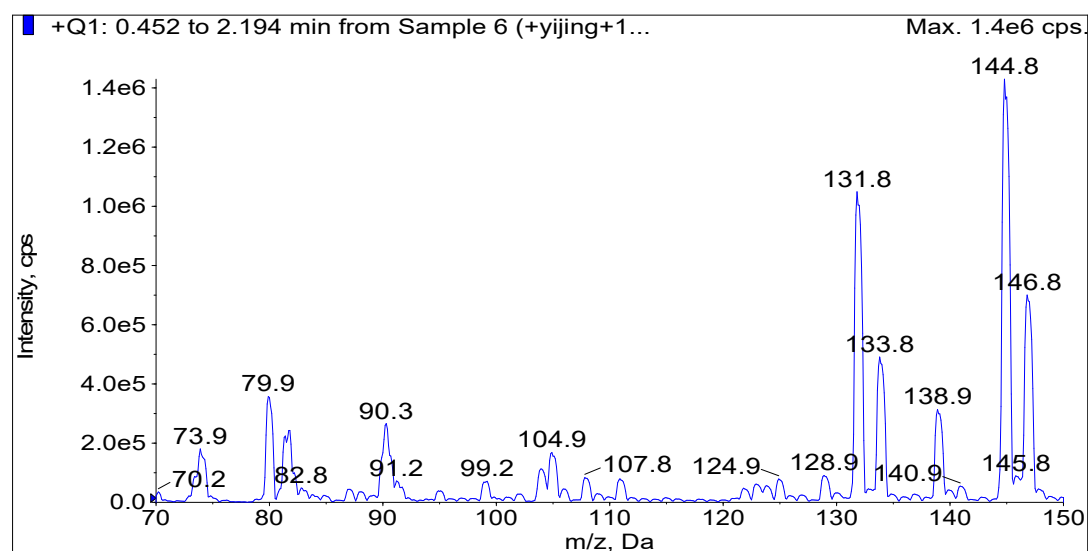


图 5-79 ESI 源负模式下高氯酸盐 Q1 扫描图

图 5-80 展示了乙腈和 1 mg/L 高氯酸盐标准溶液在 ESI 源正模式下的 Q1 全扫质谱图。可以看出，正扫描模式下 1 mg/L 高氯酸盐标准溶液进样没有符合高氯酸盐电离模式的分子离子峰，与乙腈进样得到的扫描图比较后可知，1 mg/L 高氯酸盐标准溶液正模式下扫描得到较高响应质荷比主要来自乙腈。



(a)



(b)

(a) 乙腈扫描图；(b) 1 mg/L 高氯酸盐标准溶液扫描图

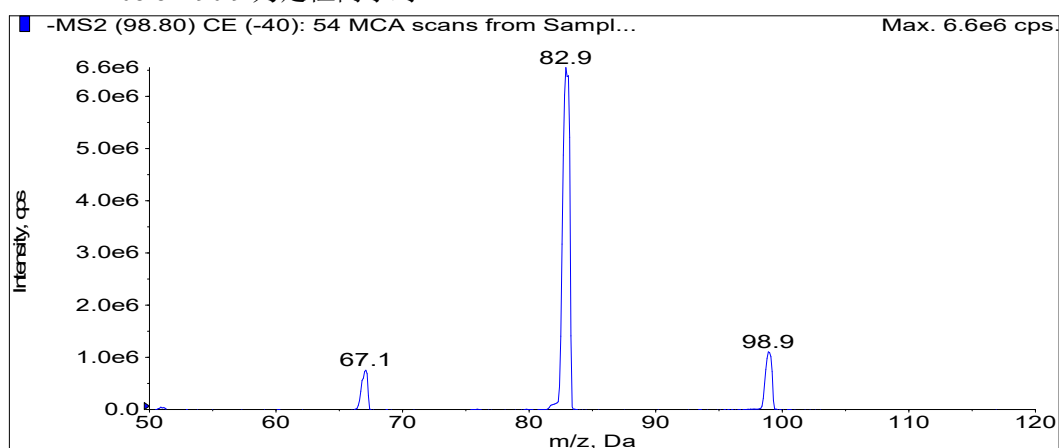
图 5-80 ESI 源正模式下乙腈和高氯酸盐 Q1 扫描图

综上，后续在 ESI 源负模式下进行讨论。第 3.2 节查阅的标准方法和文献方法涉及到液相色谱-质谱法的也均采用了负离子模式。

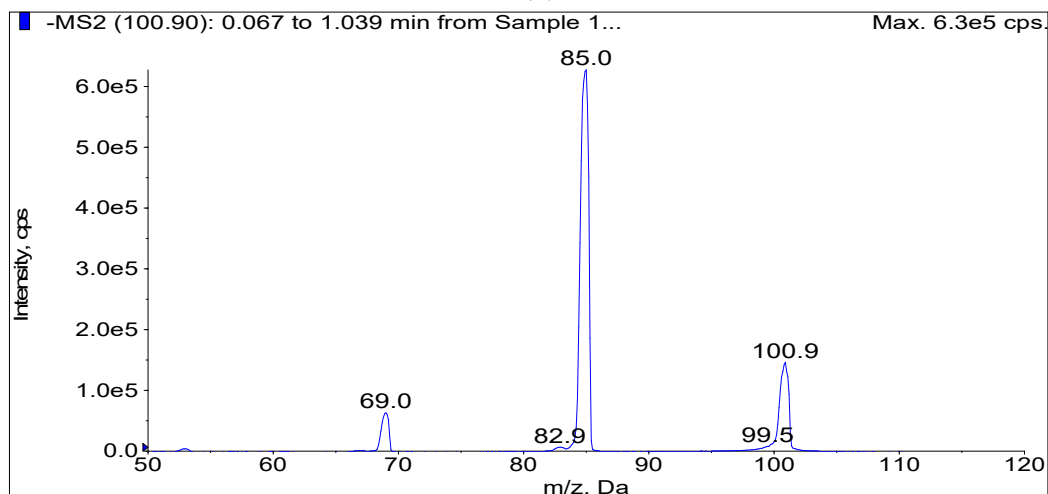
5.4.6.1.3 监测离子对的确定

第 3.2 节查阅的标准方法和文献方法涉及液相色谱-三重四极杆质谱法的定量离子对均为 $m/z 98.8 \rightarrow 82.9$ ，定性离子对均为 $m/z 100.9 \rightarrow 85.0$ ，其监测的母离子与本标准进行母离子扫描时得到的质荷比相当；涉及到同位素稀释法的 $Cl^{18}O$ -定量离子对为 $m/z 106.8 \rightarrow 89.0$ 。图 5-81 展示了 $m/z 98.9$ 和 $m/z 100.9$ (低分辨质谱单位质量数内无法分辨, $m/z 98.9$ 即为 $m/z 98.8$) 的子离子扫描图。可以看出, $m/z 98.9$ 和 $m/z 100.9$ 扫描的子离子中, $m/z 82.9$ 和 $m/z 85.0$ 的响应最高。为与国内外标准方法一致，后续实验以 $m/z 98.8 \rightarrow 82.9$ 作为定量离子对，

$m/z100.9 \rightarrow 85.0$ 作为定性离子对，内标 $\text{Cl}^{18}\text{O}_4^-$ 以 $m/z106.8 \rightarrow 89.0$ 为定量离子对， $\text{Cl}^{18}\text{O} m/z108.8 \rightarrow 90.9$ 为定性离子对。



(a)



(b)

(a) $m/z98.8$ 子离子扫描图; (b) $m/z100.9$ 子离子扫描图

表 5-81 高氯酸盐 $m/z98.8$ 和 $m/z100.9$ 的子离子扫描图

5.4.6.1.4 离子对参数的优化

在液相色谱-质谱分析中，离子对监测关键参数为碰撞能量和母离子聚焦的去簇电压。去簇电压的施加使目标离子能够准确通过锥孔进入一级质谱，该参数主要与目标物质本身有关。碰撞能量则用以施加在通过一级质谱的母离子上，使其碎裂成二级子离子。研究以高氯酸盐标准溶液进样，分别对 $\text{ClO}_4^- m/z98.8 \rightarrow 82.9$ 、 $^{37}\text{ClO}_4^- m/z100.9 \rightarrow 85.0$ 和内标 $\text{Cl}^{18}\text{O} m/z106.8 \rightarrow 89.0$ 、 $\text{Cl}^{18}\text{O} m/z108.8 \rightarrow 90.9$ 的碰撞能量和锥孔电压进行优化，得到最佳的采集参数如表 5-16 所示。

表 5-16 高效液相色谱-质谱多反应监测条件

化合物	母离子/ (m/z)	子离子/ (m/z)	锥孔电压/v	碰撞能量/v
高氯酸盐 (ClO_4^-)	98.8	82.9	-80	-35

	100.9	85.0	-80	-35
高氯酸盐内标 (Cl ¹⁸ O ₄ ⁻)	106.8	89.0	-45	-37
	108.8	90.9	-45	-37

5.4.6.1.5 离子源和碰撞气参数的确定

离子源参数由于会影响到目标化合物的离子化效果以及进入质谱的目标化合物的量,从而影响灵敏度。实验中分别对AB LC-MS/MS (4500) 涉及的气帘气(CUR)、喷雾电压(IS)、离子源温度(TEM)、碰撞气(CAD)、雾化气(GS1)、辅助雾化气(GS2)进行优化。其中,气帘气主要用于过滤部分基质离子,一方面减小分析器的污染,另一方面减少基体干扰,提高目标离子响应,此参数优化宜采用与实际样品基质相当的试样进行实验。因此,采用实际样品加标对气帘气进行选择,其余参数则采用标准溶液进样进行优化。实验结果如图5-82所示。

图5-82A可以看出,当气帘气在15 psi时,高氯酸盐响应较低;随着气帘气的增加,高氯酸盐响应增加;当增加到35 psi时,响应最高,之后下降。气帘气又名反吹气,气帘气太大,有可能引起目标离子损失,太小则基质离子去除率不够,应该使用恰当大小的气帘气,在使目标化合物分子离子尽可能进入质谱的前提下同时减少基质干扰离子。因此,气帘气选择为35 psi。

喷雾温度、喷雾电压和雾化气是形成喷雾的关键参数,样品溶液在进入电喷雾针后在喷雾电压、喷雾温度和雾化气作用下形成带电雾滴喷射而出,直接影响样品溶液的喷雾,从而影响其离子化效率和分析灵敏度。由图5-82B、C、D可以看出,当喷雾电压为-2000 V时,高氯酸盐没有明显信号;随着喷雾电压增加的增加,高氯酸盐的响应也增加;当喷雾电压增加到-3500 V时,响应达到最高值,之后缓慢下降。喷雾温度为0℃时,高氯酸盐响应信号最低,随着喷雾温度增加至600℃,高氯酸盐响应增至最高,之后下降。随着雾化气的增加,高氯酸盐响应逐渐增大,当其增加至80 psi时,高氯酸盐响应最高。因此,喷雾电压和喷雾温度选择获得高氯酸盐响应高的参数值,即-3500 V和600℃;当雾化气设置为仪器极值时获得的高氯酸盐响应值最高,在进行参数取值时一般不取极值,因此剔除该极值后选择响应信号较高的65 psi作为雾化气参数值。

辅助雾化气则持续作用于喷雾针喷射出的带电液滴,使之不断蒸发,其场强也不断增加,在库伦作用下带电雾滴解体,最终演变成气态离子。图5-82E可以看出,随着辅助雾化气从15 psi增加到65 psi,高氯酸盐响应逐渐增加,之后变化不大。因此,辅助雾化气强度选择65 psi。

碰撞气是用于打碎母离子产生子离子的气体，实验结果显示（图5-82F），碰撞气选择High获得的高氯酸盐响应较高，因此碰撞气选择High模式用于分析。

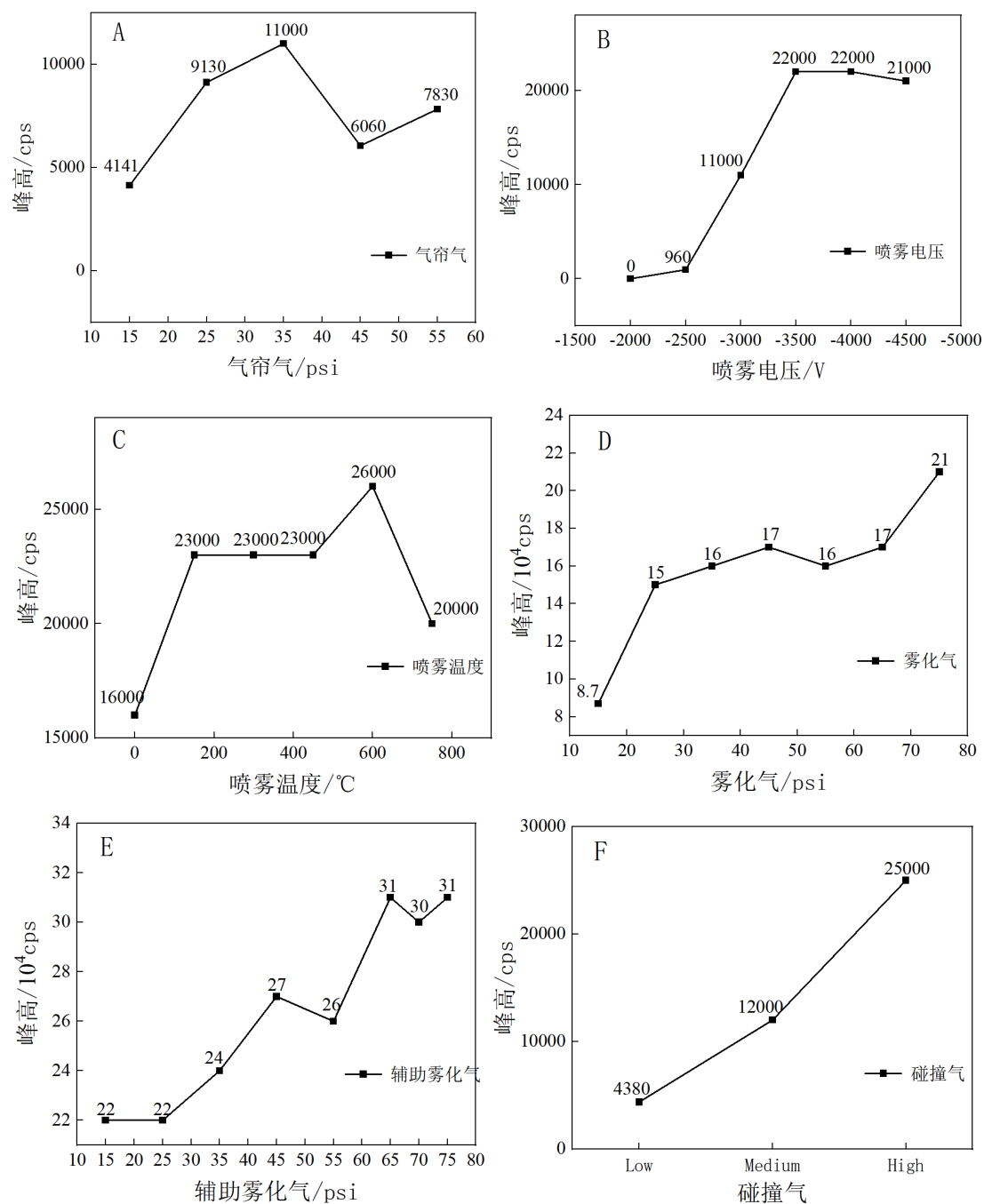


图 5-82 离子源参数和碰撞气优化结果图

最终选择的离子源和碰撞气参数如表5-17所示。

表 5-17 离子源参数和碰撞气优化结果表

离子源参数 Ion source conditions	优化值 Optimizing value
气帘气 (Curtain gas)	35psi

碰撞气 (Collision gas)	high
喷雾电压 (Ionspray Voltage)	-3500V
喷雾温度 (Temperature)	600°C
雾化气	65psi
加热辅助气	65psi

5.4.6.2 色谱条件的选择

5.4.6.2.1 色谱柱及流速的选择

目前,常用的高效液相色谱为反相液相色谱,常采用的色谱柱为 C₁₈ 柱、C₈ 柱或苯基柱,但上述常规的反相色谱柱主要用于极性或非极性的有机化合物的分析,对于强极性的离子型化合物选择性较差,灵敏度不高。如《生活饮用水标准检验方法 第 5 部分:无机非金属指标》(GB/T 5750.5-2023)中的液相色谱-质谱测定高氯酸盐推荐的色谱柱即为 C₁₂ 柱,但其灵敏度较差,检出限为 2 µg/L,与其推荐的离子色谱法相当(离子色谱法氢氧根淋洗系统检出限为 5 µg/L(进样体积 500 µL))。

高氯酸盐极性很强,且溶于水呈稳定的离子状态,特别适合采用离子色谱法进行分析。但相对质谱而言,离子色谱法分析高氯酸盐抗干扰差、定性能力不强。国内外很多标准和文献均引入质谱来提高方法的抗干扰性和定性能力,较早是与单四极杆的联用,如 EPA method 332.0 采用离子色谱与单四极杆质谱联用, EPA method 331.0 采用液相色谱与单四极杆质谱联用,王骏等^[108]采用液相色谱与单四极杆质谱联用;之后是与定性能力更强的三重四极杆质谱联用,如 SW-846 Method 6850 采用高效液相色谱与三重四极杆质谱联用, SW-846 Method 6860 采用离子色谱与三重四极杆质谱联用。Snyder S A 等^[102]也采用液相色谱与三重四极杆质谱联用测定高氯酸盐。在这些方法中,相对而言离子色谱-质谱具有更好的抗干扰性和选择性,而液相色谱-质谱有采用离子交换色谱柱和非极性液相色谱柱进行分析,其中采用离子交换色谱柱涉及到流动相的匹配问题,而非极性液相色谱柱则涉及其对高氯酸盐的特异选择不强的问题。因此,本研究结合色谱柱填料新型技术,拟采用具有离子交换功能的液相色谱柱为分析柱,结合质谱的强抗干扰性和定性能力强的优势,依托生态环境系统配置普遍的液相色谱质谱仪,建立高氯酸盐的液相色谱质谱分析方法。

本标准引入 Acclaim™ Trinity PI 柱(2.1 mm×50 mm, 3 µm)作为分析柱,其柱填料为改性的十八烷基硅烷键合硅胶,同时具有反相、阴离子交换和阳离子交换保留的特性,适合作为溶于水呈稳定离子状态的高氯酸盐的液相色谱分离柱。图 5-83 展示了使用该色谱柱时获得的色谱图,可见其得到的高氯酸盐响应峰峰型好、灵敏度高。因此,选用 Acclaim™ Trinity PI (2.1 mm×50 mm, 3 µm)色谱柱为后续实验分析柱。其他经过验证的等效色谱柱均可用于高氯酸盐的分析。

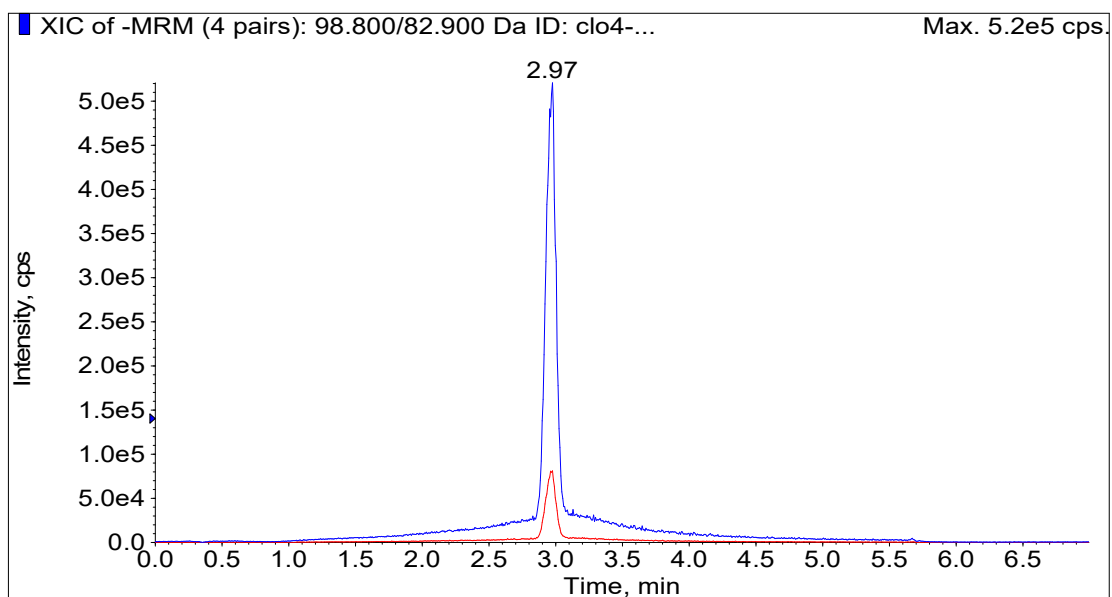
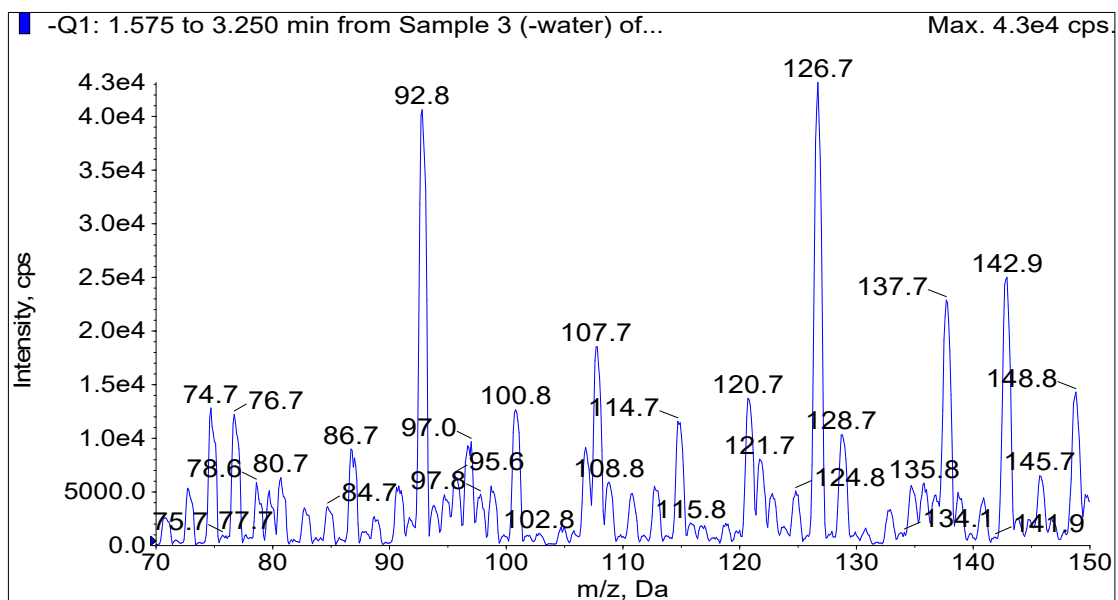
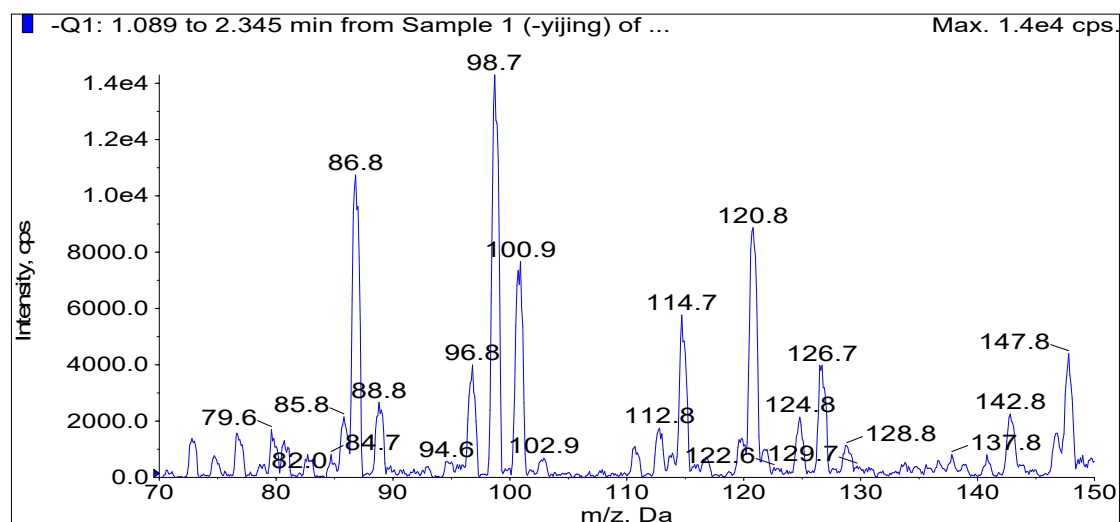


图 5-83 Acclaim™ Trinity PI 柱分析高氯酸盐效果图 (2mg/L 高氯酸盐)

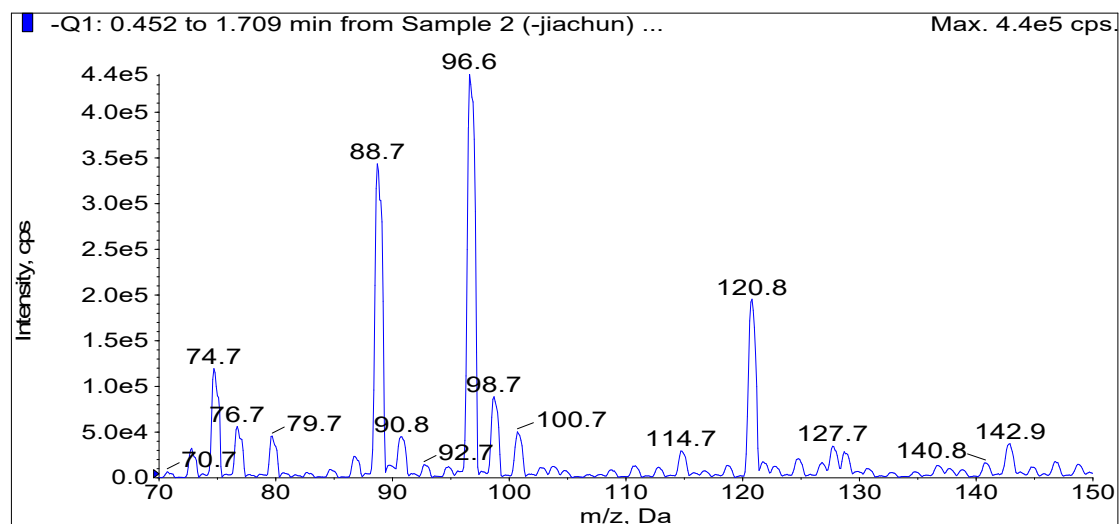
值得注意的是，在使用该柱进行高氯酸盐的液相色谱-质谱分析时，高氯酸盐定量离子和定性离子对均有一定的基线，其中定量离子对 $\text{ClO}_4^- m/z 98.8 \rightarrow 82.9$ 基线更高， $^{37}\text{ClO}_4^- m/z 100.9 \rightarrow 85.0$ 稍低。这是由于实验用水、甲醇、乙腈中本身均含有该离子对所致，如图 5-84 水、乙腈和甲醇的负离子扫描图所示。可以看出，三者均明显含有与高氯酸盐标准溶液扫描图一致的 $m/z 98.8$ 或 $m/z 100.9$ 的高氯酸盐分子离子峰。



(a)



(b)



(c)

(a) 水; (b) 乙腈; (c) 甲醇

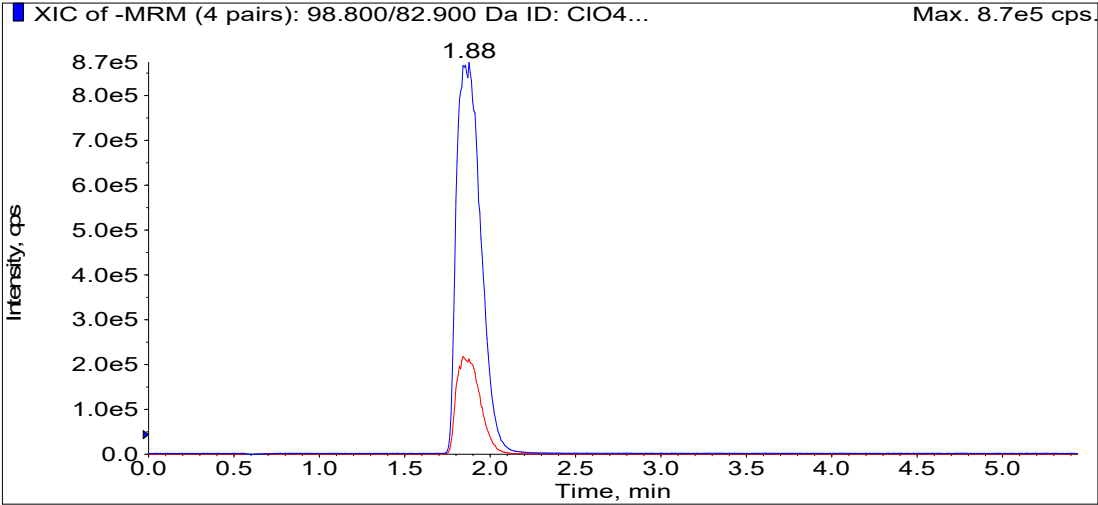
图 5-84 水、乙腈和甲醇的负离子 Q1 扫描图

采用 AcclaimTM Trinity P1 (2.1 mm×50 mm, 3 μm) 色谱柱时, 根据说明书, 以其标准流速 0.5 mL/min 为高氯酸盐分析的流速。其他等效色谱柱可根据说明书设置其工作流速。

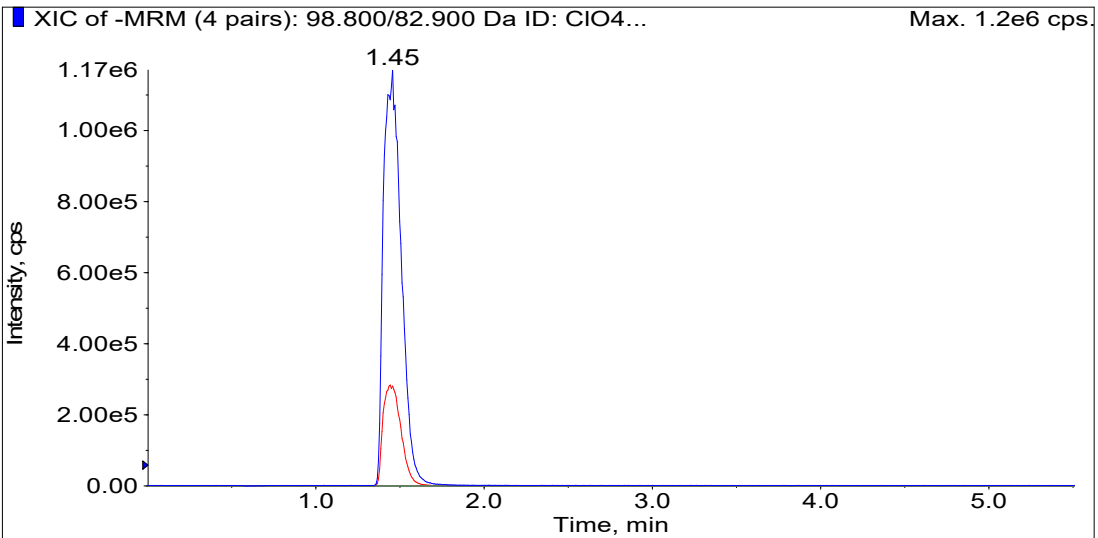
5.4.6.2.2 流动相的选择

在液相色谱质谱分析中, 常用的流动相为甲醇、乙腈和水, 可根据化合物的性质, 在流动相中添加甲酸或氨水, 通过调整目标化合物在溶液中的存在状态, 改善目标化合物在色谱柱上的保留或增强离子化效率, 从而改善化合物的峰形、灵敏度和分离度。由于 Trinity P1 (2.1 mm×50 mm, 3 μm) 柱进行了填料的改性, 使之具有了离子交换功能, 因此该色谱柱的流动相中必须要有一定浓度的盐存在, 且流动相的 pH 值应控制在色谱柱能耐受的 pH 范围内 (Trinity P1 色谱柱耐受 pH2.5~7.0)。因此, 实验在流动相中添加液质常用的甲酸铵或

乙酸铵盐，以乙腈为流动相，高氯酸盐标准溶液进样，比较乙腈/20 mmol/L 甲酸铵、乙腈/20 mmol/L 乙酸铵对分析的影响，结果如图 5-85 所示。可以看出，甲酸铵和乙酸铵都满足实验要求，但使用甲酸铵作为流动相中的盐时，Trinity P1 柱对高氯酸盐保留能力更强，选择性更好，考虑到实际水样测试中抗基质干扰的效果（实际水样在，无论是比较洁净的地表水、地下水，还是相对成分更复杂的废水，都存在大量的基体离子和其他未知化合物），宜选择甲酸铵用于高氯酸盐分析。同时，本项目高氯酸盐在 Trinity P1 柱上的洗脱几乎均依靠铵盐，则流动相中甲酸铵盐的用量预测不会太低，甲酸铵挥发性较乙酸铵强，在使用高盐进入质谱时，甲酸铵对质谱系统的污染较乙酸铵小。因此，选择流动相中添加甲酸铵盐进行高氯酸盐的后续分析。



(a)

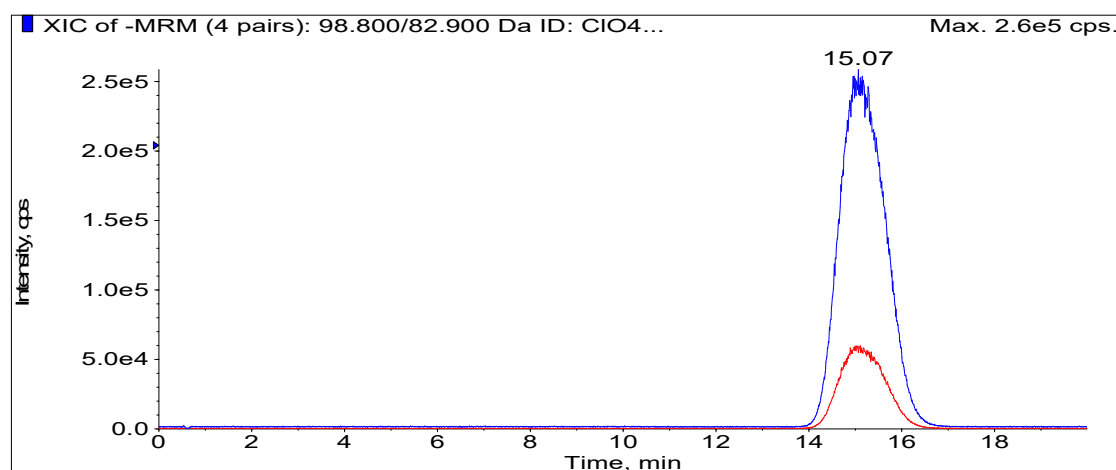


(b)

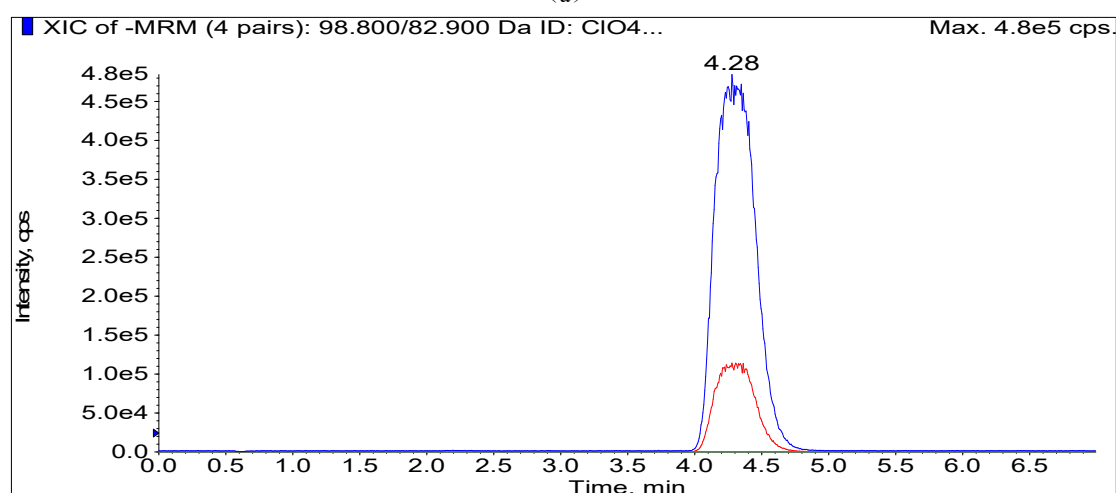
(a) 甲酸铵; (b) 乙酸铵

图 5-85 分别以甲酸铵和乙酸铵为流动相中添加的盐对高氯酸盐分析的影响

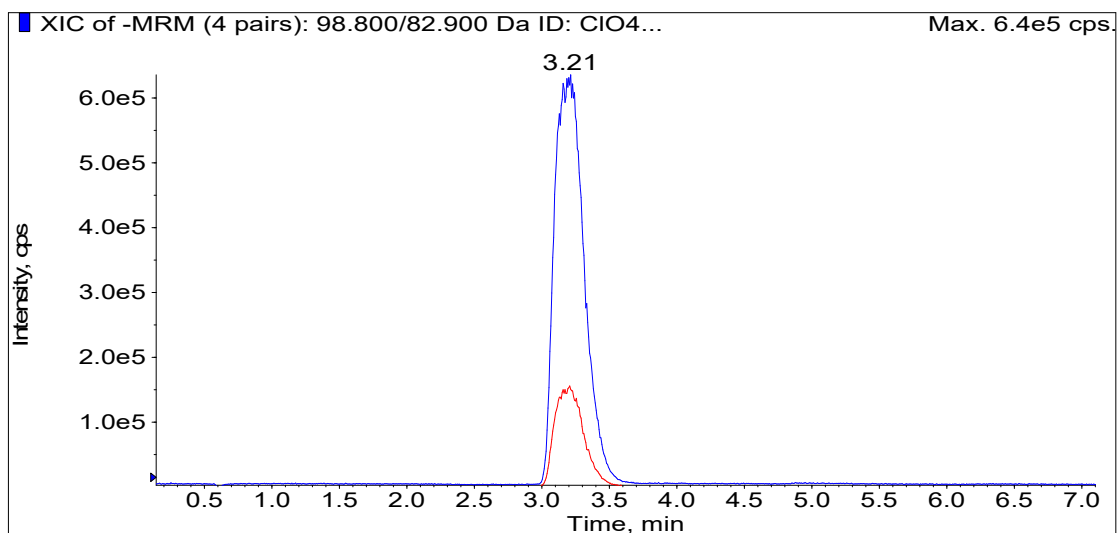
在已选择甲酸铵盐的基础上，对流动相中甲酸铵盐的用量进行进一步优化。实验在 1~100 mmol/L 范围内，以高氯酸盐标准溶液进样进行了讨论，实验结果如图 5-86 所示。当甲酸铵浓度低至 1 mmol/L 时，甲酸铵对高氯酸盐的洗脱效果差，峰型宽，保留时间长，响应较差；随着甲酸铵浓度逐渐增加至 60 mmol/L，甲酸铵对高氯酸盐的洗脱能力逐渐增强，保留时间逐渐缩短，峰型越来越尖锐，响应越来越高；之后，随着甲酸铵浓度的增加，保留时间继续缩短，但响应降低后趋于平衡，峰型变化不明显。可以看出，甲酸铵盐浓度越高，对高氯酸盐的洗脱能力越强，保留时间缩短，峰型变窄，响应增加，这与高氯酸盐在离子交换柱上的洗脱规律一致（当离子色谱淋洗液浓度增加时，对目标化合物的洗脱能力增强，保留时间缩短、峰型变窄、响应增加），但当甲酸铵浓度太高时，响应增加基本趋于平缓。因此，综合考虑洗脱效果和降低流动相对质谱系统的污染，选择保留时间在 3 min 左右，洗脱效果比较适宜，盐量也相对较低的 20 mmol/L 作为流动相中甲酸铵的浓度。



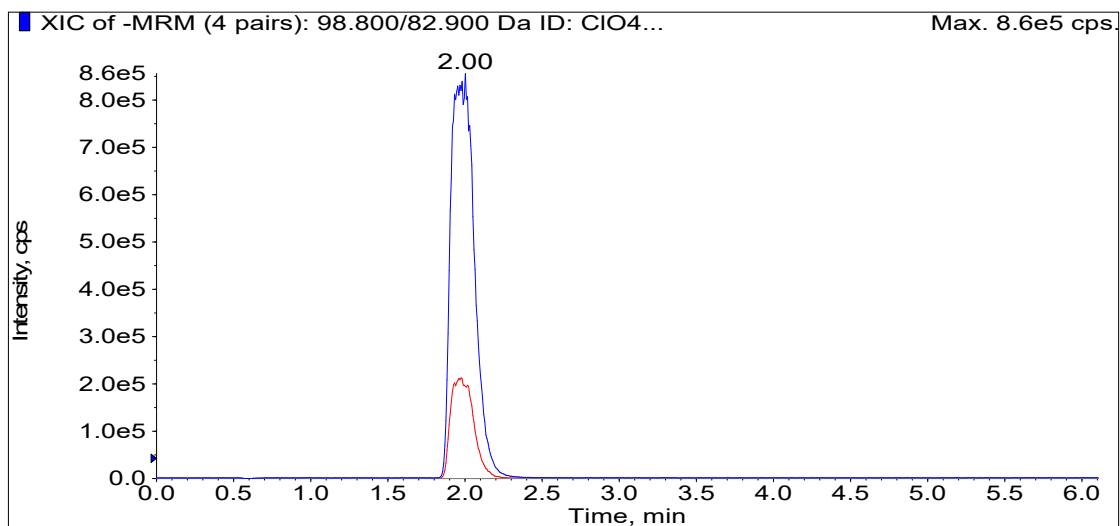
(a)



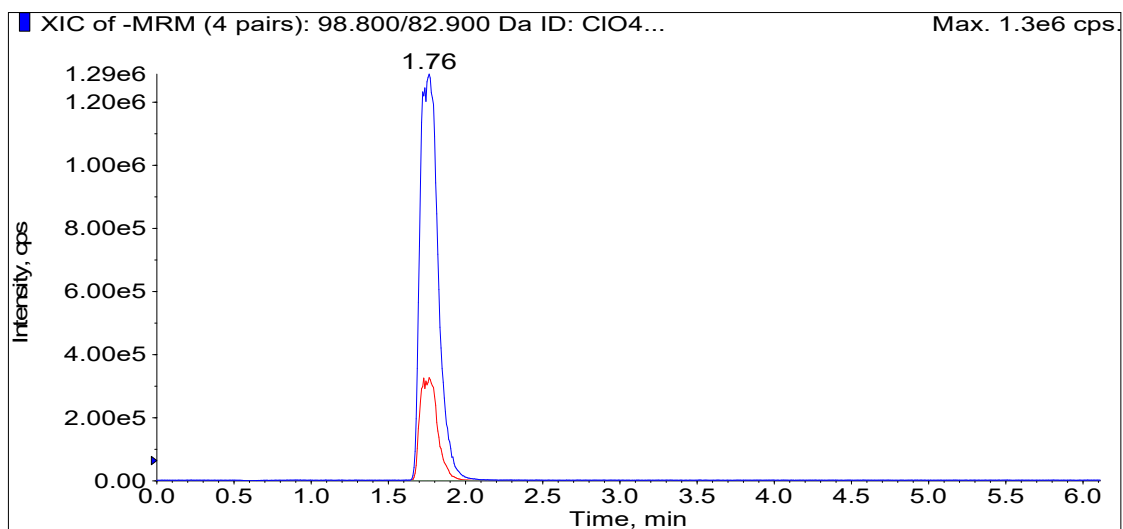
(b)



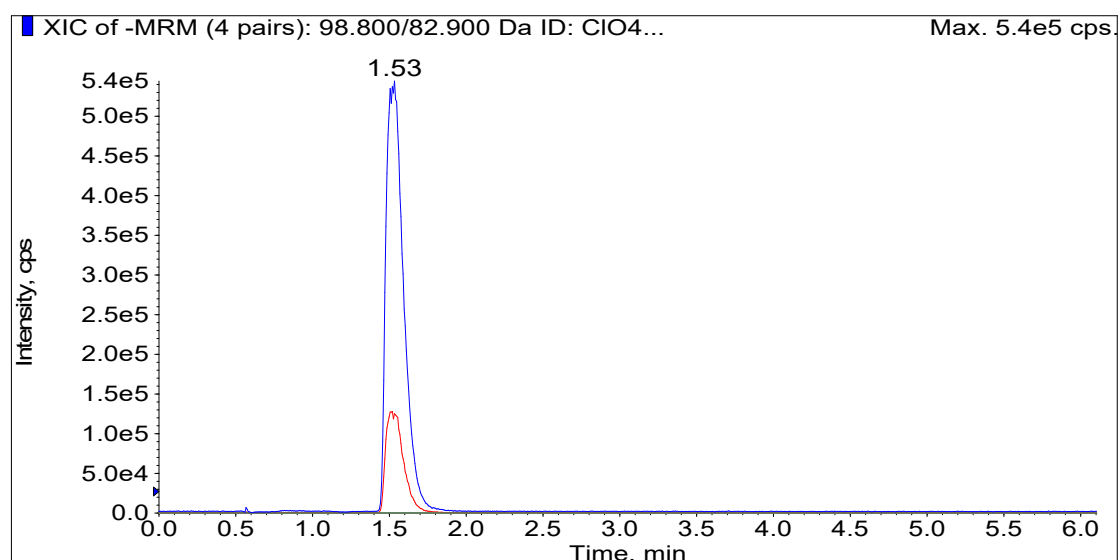
(c)



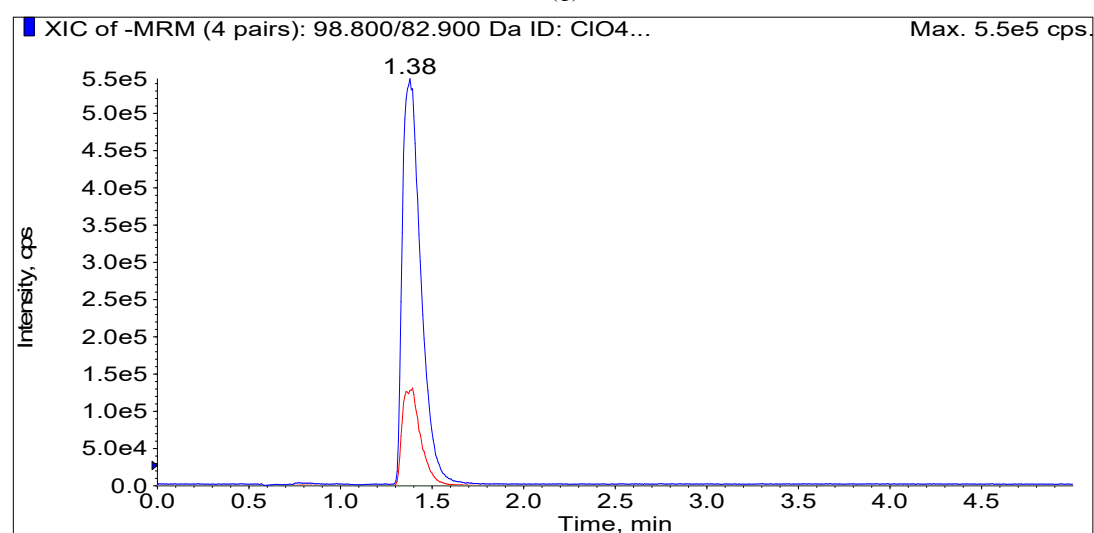
(d)



(e)



(f)

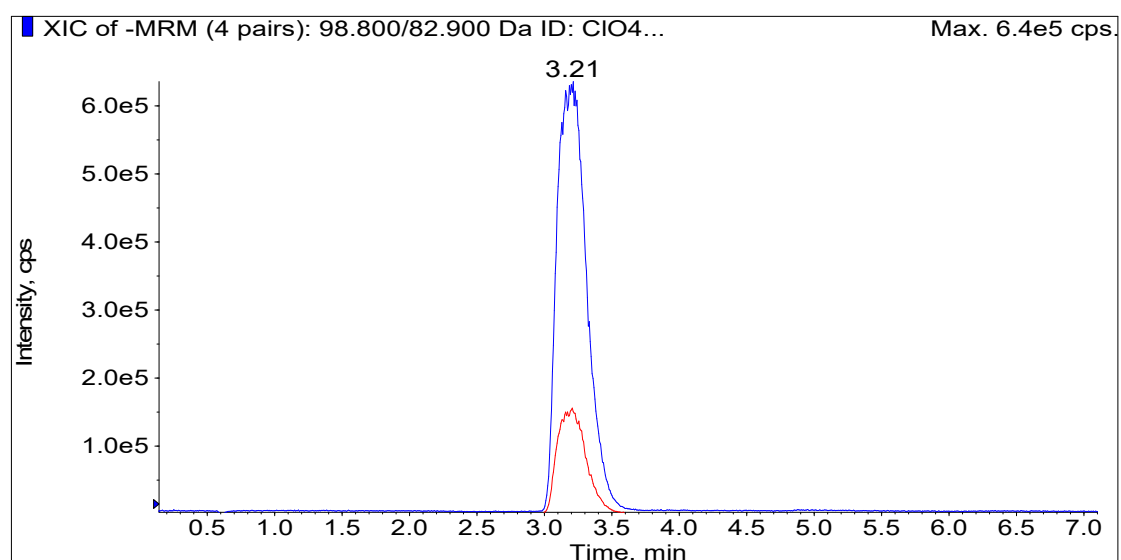


(g)

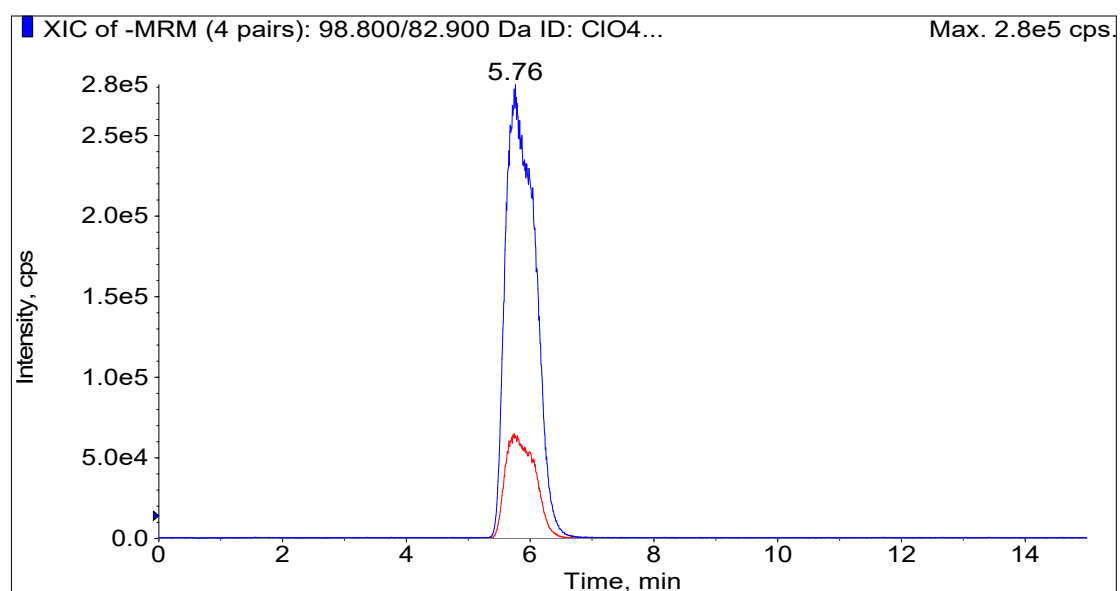
(a) 1mmol/L; (b) 10mmol/L; (c) 20mmol/L; (d) 40mmol/L; (e) 60mmol/L; (f) 80mmol/L; (g) 100mmol/L

图 5-86 流动相中添加不同浓度甲酸铵对高氯酸盐分析的影响

在已确定水相甲酸铵盐用量为 20 mmol/L 的基础上，对流动相中的有机相进行考察。实验改变流动相中有机相为甲醇，100 $\mu\text{g/L}$ 高氯酸盐标准溶液进样，比较以甲醇和乙腈为流动相中有机相对分析的效果，实验结果如图 5-87 所示。可以看出，在 Trinity P1 色谱柱上乙腈对高氯酸盐的洗脱效果较甲醇好，乙腈的洗脱能力更强，得到的色谱峰响应更高，峰形更窄，保留时间更短。因此，确定以乙腈为流动相中的有机相进行后续实验。



(a)



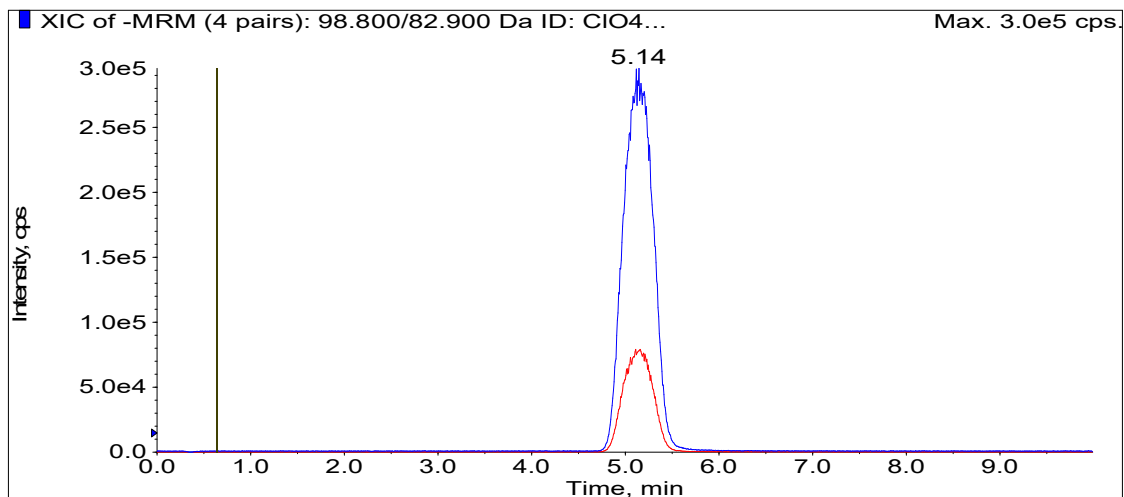
(b)

(a) 乙腈; (b) 甲醇

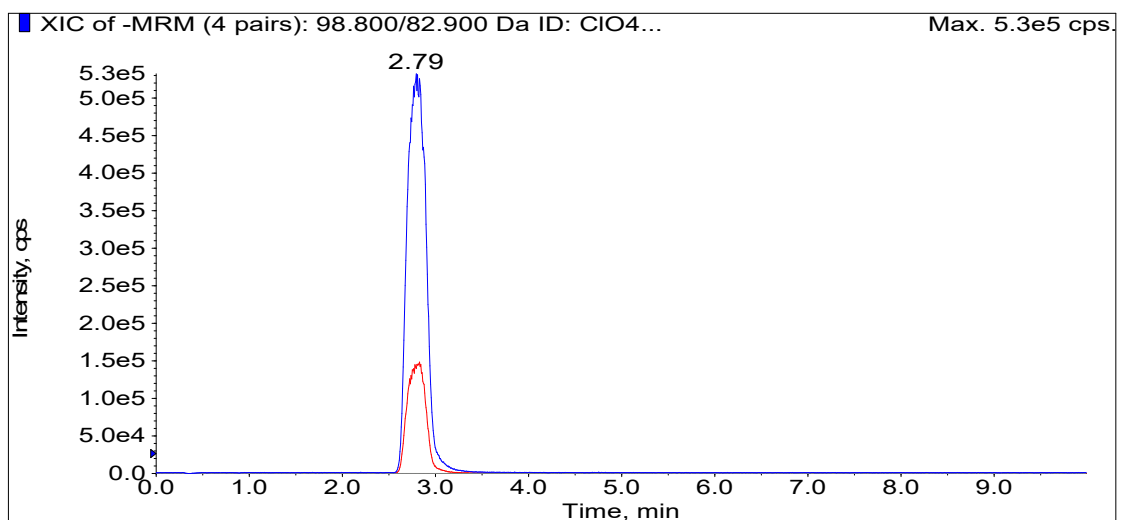
图 5-87 流动相中有机相分别为乙腈和甲醇对高氯酸盐分析的影响

5.4.6.2.3 洗脱程序的选择

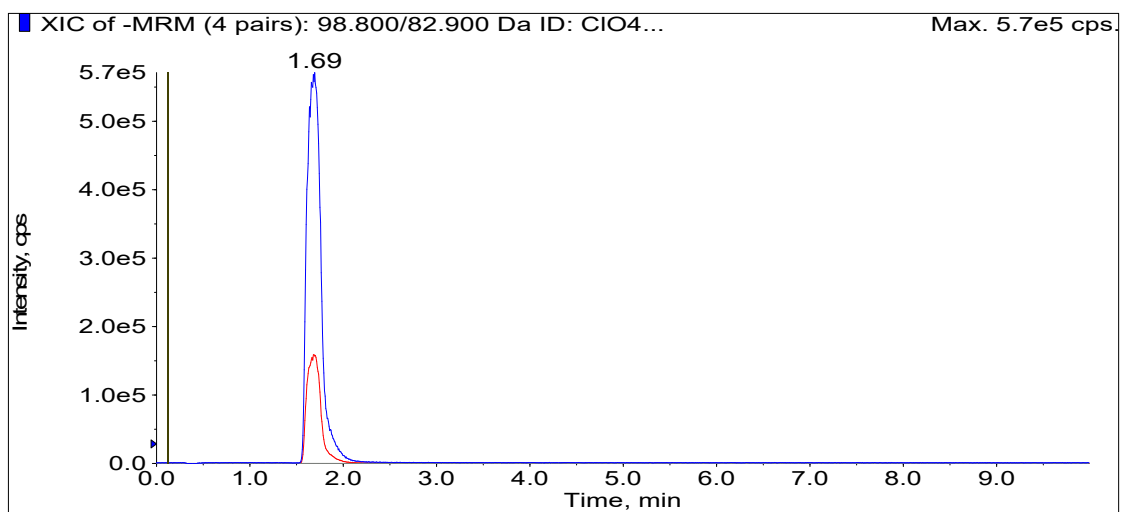
在已确定的流动相的有机相（乙腈）和水溶液相（20 mmol/L 甲酸铵）的基础上，讨论两相不同比例对高氯酸盐分析的影响以服务于最终梯度程序的设置，实验结果如图 5-88 所示。可以看出，随着有机相比比例的增加，高氯酸盐的响应增加，保留时间变短，峰宽变窄，峰型更尖锐。这与有机物在 C_{18} 柱上的通常表现规律一致。



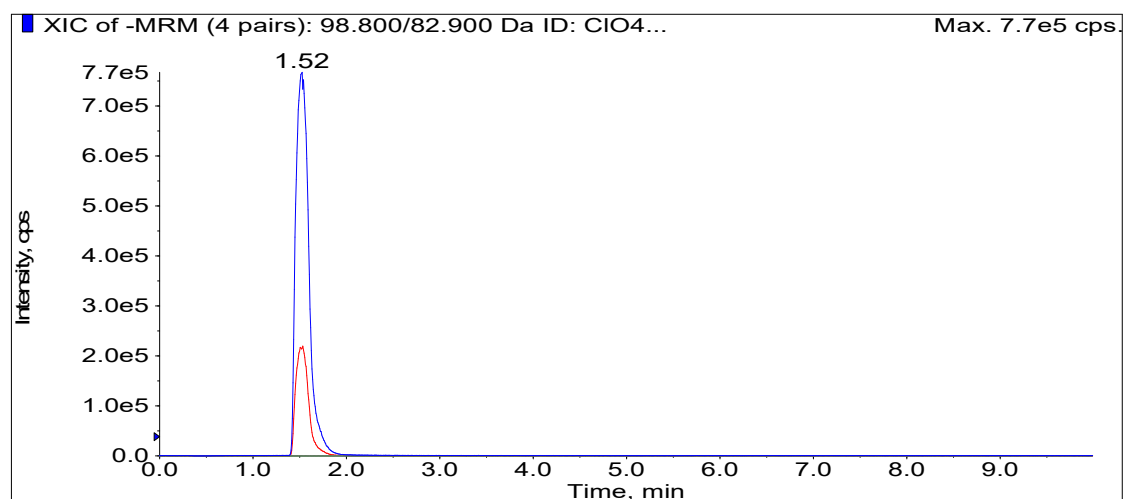
(a)



(b)



(c)



(d)

(a) 30%B 等度； (b) 50%B 等度； (c) 70%B 等度； (d) 90%B 等度

图 5-88 流动相中不同比例有机相和水溶液相对高氯酸盐分析的影响

在进行实际样品的液相色谱-质谱分析时，样品中存在大量的基体离子和有机化合物，这些“杂质”会对分析造成不同程度的干扰。因此，宜采用梯度洗脱以消除或减少这些干扰，使目标化合物与基体物质充分分离的同时，又使样品中强保留的未知化合物快速洗脱，缩短分析时间，提高分析效率，同时得到色谱峰峰宽更窄，峰形更尖锐。因此，根据高氯酸盐在 Trinity PI 柱上的分离表现，以及在上述流动相中不同比例有机相和水溶液相对高氯酸盐分析影响的研究基础上，以高水溶液相（75%）为初始梯度，缓慢梯度至高有机相（90%），分离高氯酸盐与样品中的基体物质，再维持该高有机相比较短时间快速洗脱样品中强保留基质，最后平衡至初始梯度，梯度洗脱程序如表 5-18 所示。

表 5-18 高氯酸盐梯度洗脱程序

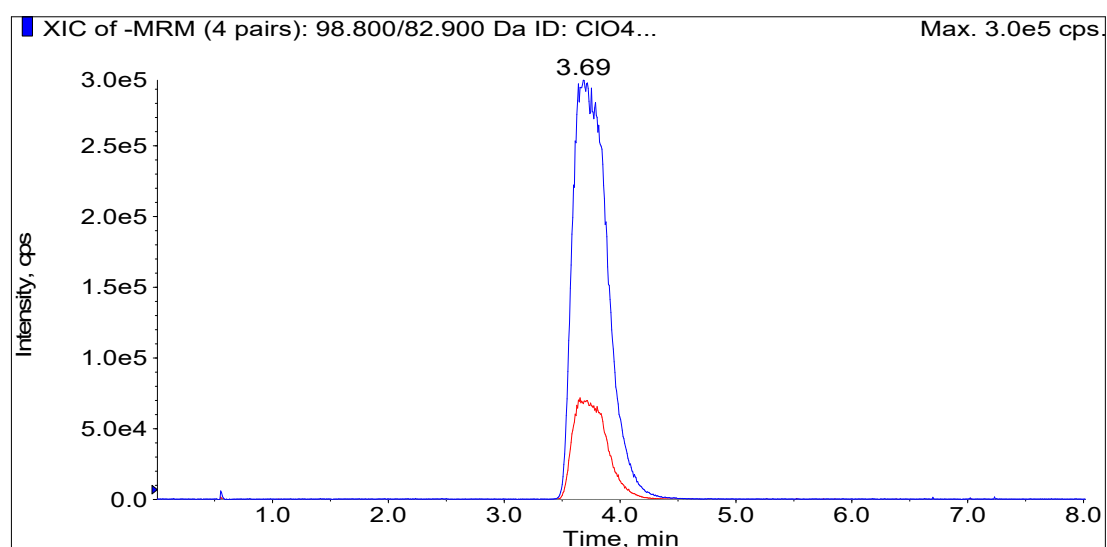
时间/min	乙腈/%	20 mmol/L 甲酸铵/%
0.1	25	75
4.0	90	10
5.0	90	10
5.1	25	75
7.0	25	75

5.4.6.2.4 柱温的选择

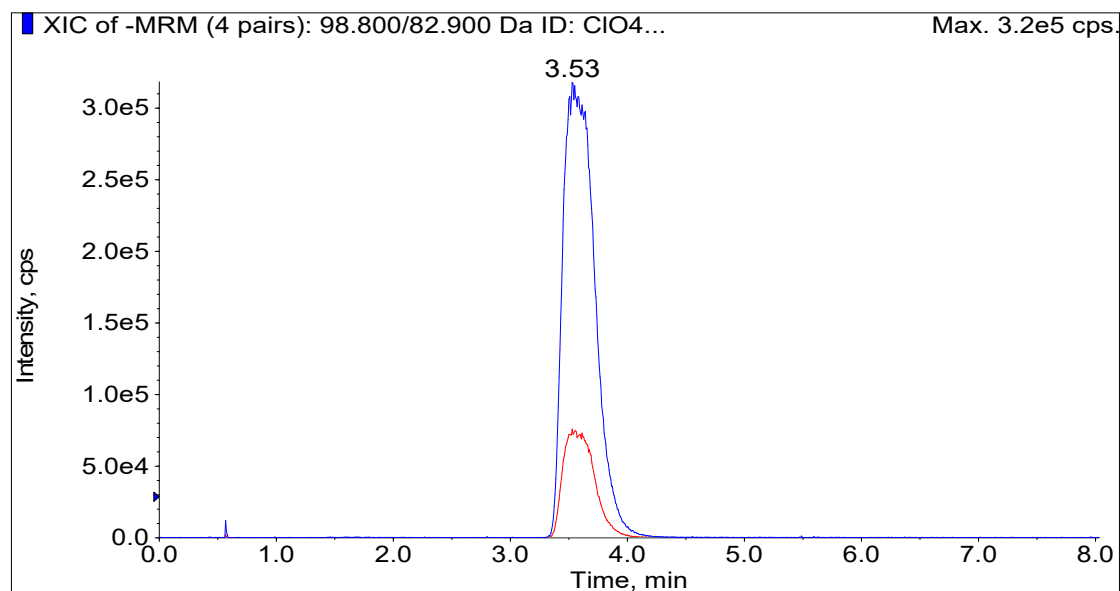
在进行液相色谱分析时，温度会影响流动相的黏度，从而影响传质速率，从而影响保留时间；同时也可能会影响溶质与固定相的相互作用而改变保留特性。且不同的化合物这种影响的程度也可能会有所不同，往往可通过改变温度来调整多组分目标化合物之间的分离度，

也可改变目标化合物与基质物质的分离,降低干扰。因此,根据硅胶基质色谱柱的耐受温度 60 °C, 研究在 20 °C~45 °C常用的柱温范围内, 以 5 °C为步长进行柱温的考察, 实验结果如图 5-89 所示。

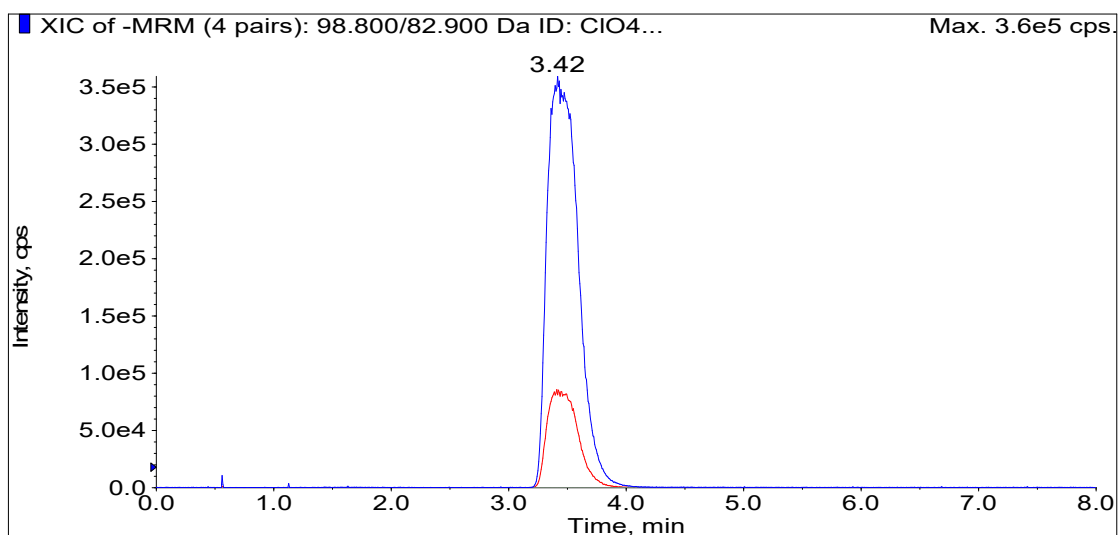
可以看出, 随着柱温的增加, 高氯酸盐色谱峰的保留时间缓慢缩短, 而响应也缓慢增加。说明柱温升高有利于高氯酸盐的洗脱和灵敏度的增加, 且其对保留时间的影响较小, 对灵敏度的影响稍大。因此, 选择以液相色谱-质谱常用柱温 40 °C为后续高氯酸盐分析柱温。



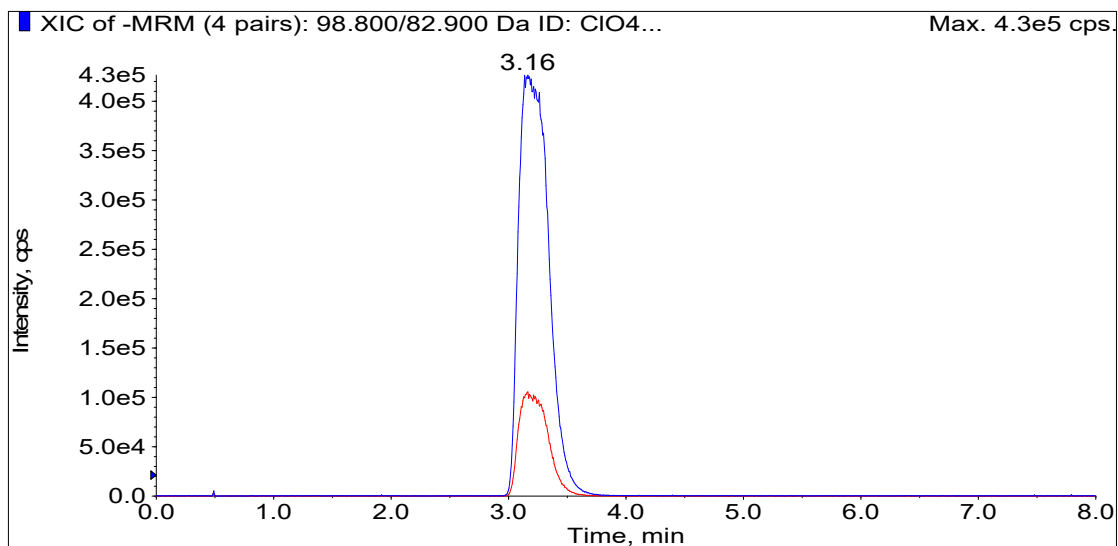
(a)



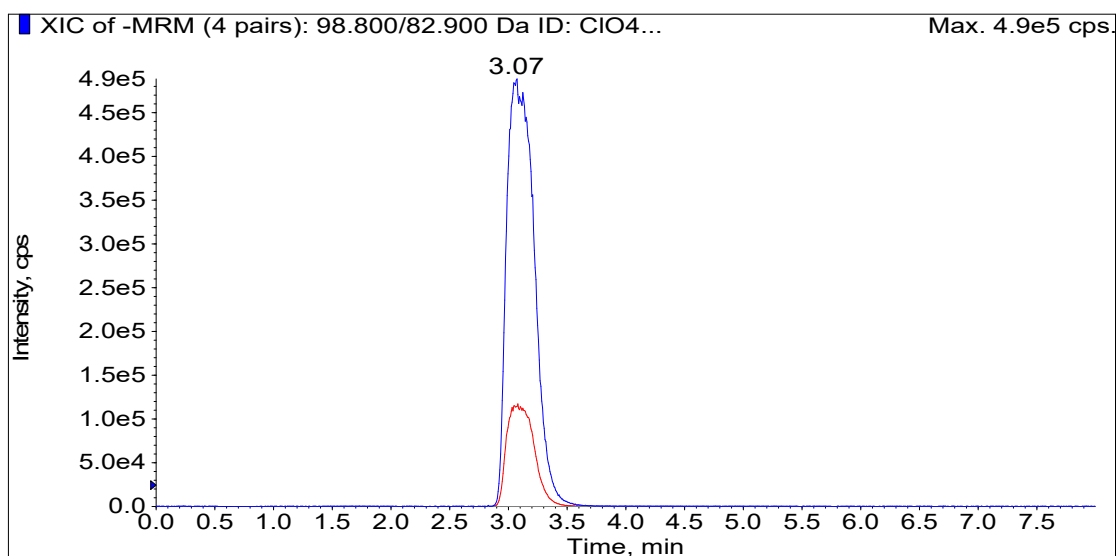
(b)



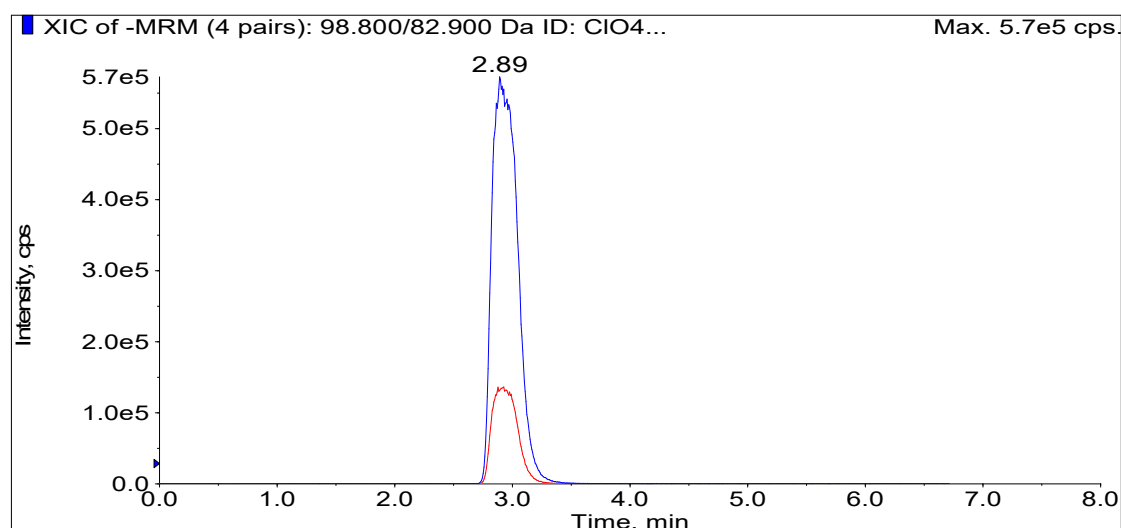
(c)



(d)



(e)



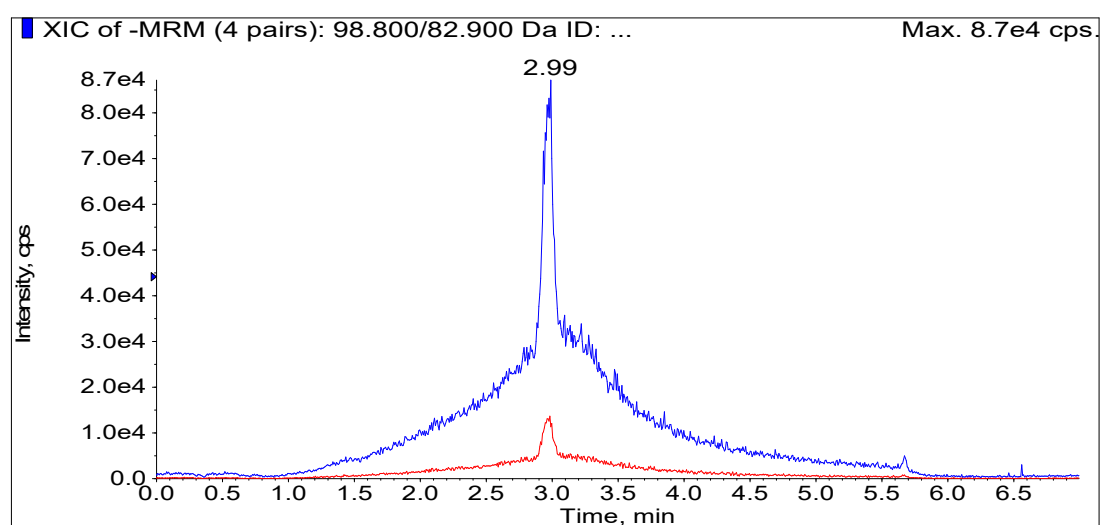
(f)

(a) 20°C; (b) 25°C; (c) 30°C; (d) 35°C; (e) 40°C; (f) 45°C

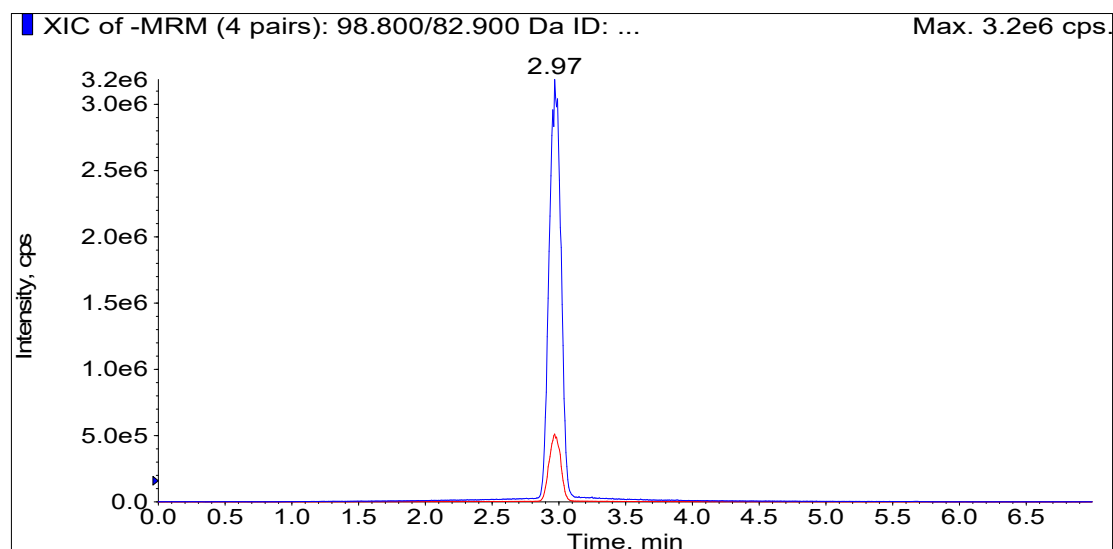
图 5-89 柱温对高氯酸盐分析的影响

5.4.6.2.5 进样量的选择

实验时，进样量越大，方法灵敏度越高。但由于柱容量的限制，若进样量过大，目标化合物在色谱柱上过饱和，有可能会造成高浓度峰形变宽或校准曲线线性变差，同时也会使线性范围上限过低，导致大量样品需要稀释后进样，增加分析工作量。研究采用液相色谱-质谱分析常用进样量 10 μL ，可使方法在 0.1 $\mu\text{g/L}$ 浓度下进样得到较高响应的色谱峰（图 5-90 (a)），预估检出限为 0.05 $\mu\text{g/L}$ ，线性范围上限可达 20 $\mu\text{g/L}$ （图 5-90 (b)），能满足高氯酸盐浓度低至亚 $\mu\text{g/L}$ 级样品的分析，同时也能对环境较高浓度的样品进行直接定量。



(a)



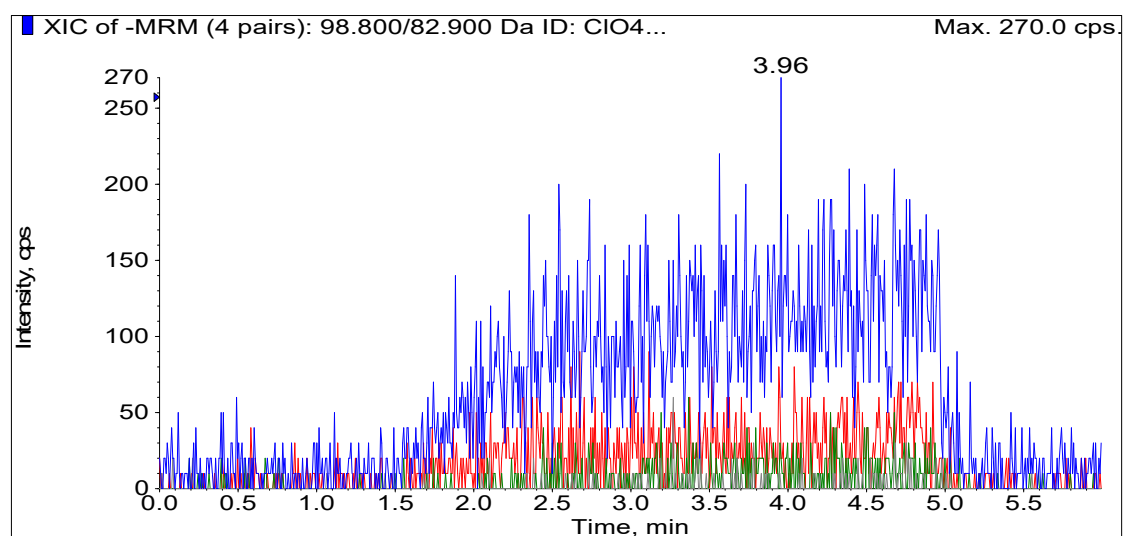
(b)

(a) 0.1 μ g/L 高氯酸盐; (b) 20 μ g/L 高氯酸盐

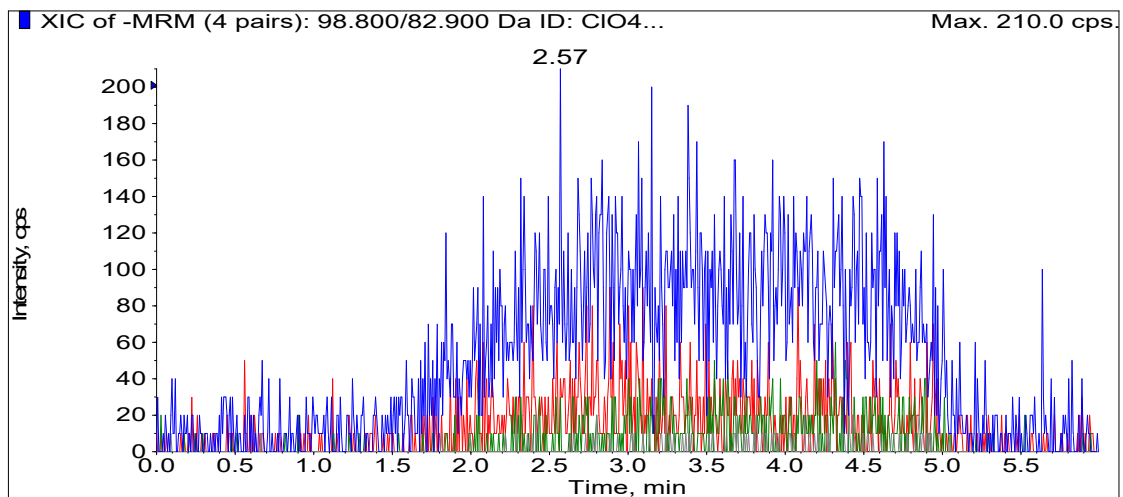
图 5-90 0.1 μ g/L 和 20 μ g/L 高氯酸盐标准谱图

5.4.6.3 其他讨论

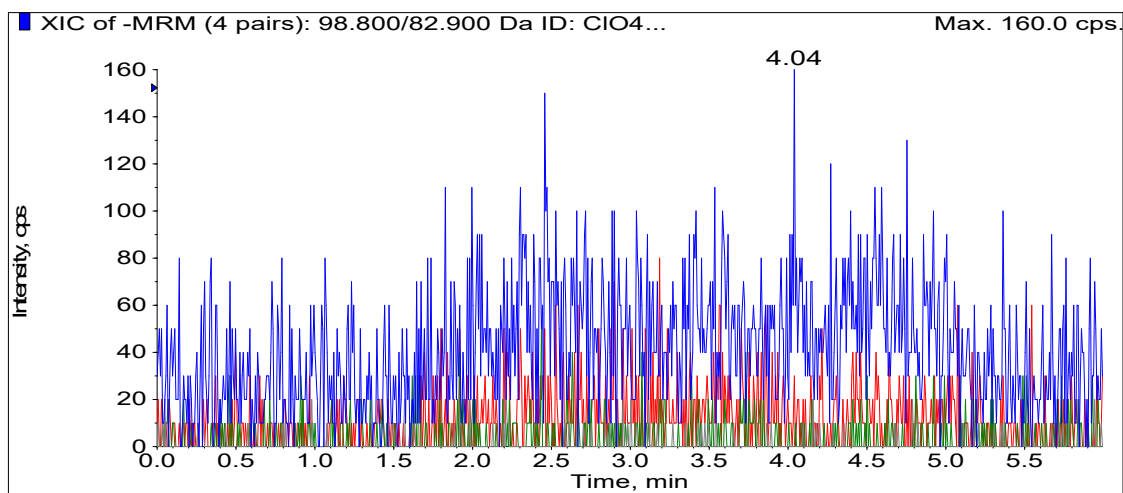
使用的 Trinity PI 液相色谱柱进行了改性，柱填料兼具了离子交换的功能，因此理论上该色谱柱不能进纯有机和纯水，流动相中必须要有一定浓度的盐存在，且流动相的 pH 值应控制在色谱柱能耐受的 pH 范围内。实验时，我们也尝试进行了验证，实验结果如图 5-91 所示（图 5-91 (a) ~ (c) 为梯度洗脱，(d) 有机相/氨水相为 7:3），在不加盐的情况下，分别以乙腈/水、甲醇/水和乙腈/0.1%甲酸的为流动相，100 μ g/L 高氯酸盐标准溶液进样，均无响应，但以乙腈/0.05%氨水为流动相则可以得到比甲酸铵响应更高的色谱图。



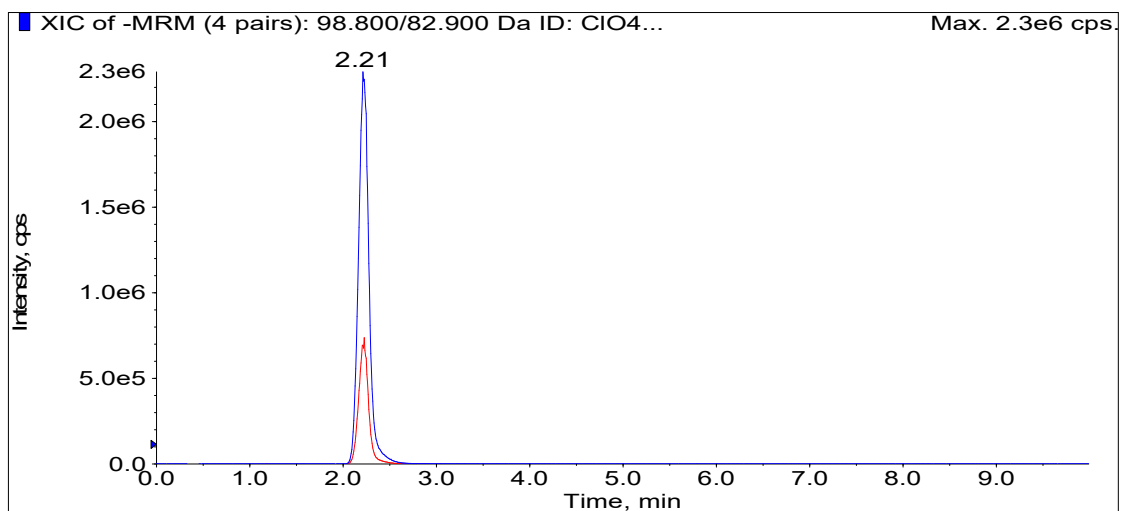
(a)



(b)



(c)



(d)

(a) 乙腈/水; (b) 甲醇/水; (c) 乙腈/0.1%甲酸; (d) 乙腈/0.05%氨水

图 5-91 分别以乙腈/水、甲醇/水、乙腈/0.1%甲酸、乙腈/0.05%氨水为流动相对高氯酸盐分析的影响

注意：虽然实验结果显示，在流动相中添加氨水后色谱峰响应增加，但 P1 的柱填料经过了改性，兼具了离子交换功能，使用氨水为流动相时，键合相无法平衡内外电荷，氨水也会溶解内层硅胶，导致色谱柱寿命非常短。因此，在使用这类色谱柱时，进入色谱的液体均必须要有一定浓度的盐存在，并需要严格按照说明书进行短期和长期保存。

实验还尝试了 Acclaim™ Trinity P1（2.1 mm×100 mm，3 μm）色谱柱，在上述已经优化的条件，采用梯度洗脱（表 5-19），得到的色谱图见图 5-92。其灵敏度较 Trinity P1 长 50 mm 色谱柱高。

表 5-19 梯度洗脱程序（Trinity P1 长 100 mm 色谱柱）

时间/min	乙腈/%	20mmol/L 甲酸铵/%
0	50	50
4.0	10	90
6.0	10	90
6.1	50	50
9.0	50	50

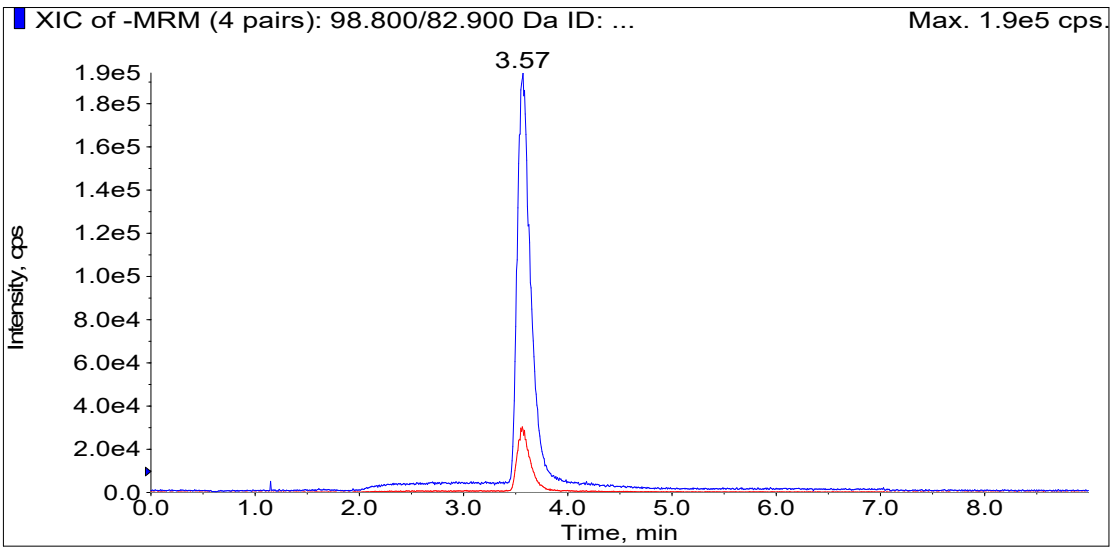


图 5-92 Trinity P1 长 100 mm 色谱柱高氯酸盐标准色谱图（2 μg/L）

5.4.6.4 实验条件小结

5.4.6.4.1 色谱条件（参考）

色谱柱：柱填料为改性的十八烷基硅烷键合硅胶或其他等效色谱柱，同时具有反相和阴离子交换保留的特性，如Acclaim™ Trinity P1柱（2.1 mm×50 mm，3 μm）；

流动相：乙腈（B）/20 mmol甲酸铵（A），梯度洗脱，洗脱程序如表5-20所示；

流速：0.5 mL/min；

柱温：40 °C；

进样体积：10 µL。

表 5-20 梯度洗脱程序

时间/min	乙腈/%	20mmol/L 甲酸铵/%
0.1	25	75
4.0	90	10
5.0	90	10
5.1	25	75
7.0	25	75

5.4.6.4.2 质谱条件（参考）

ESI源负离子模式；

喷雾电压：-3500 v；

气帘气：35 psi；

碰撞气：high；

喷雾温度：600 °C；

雾化气：65 psi；

加热辅助气：65 psi；

多反应监测参数见表5-21。

表 5-21 多反应监测条件

化合物	母离子/ (m/z)	子离子/ (m/z)	锥孔电压/v	碰撞能量/v
高氯酸盐 (ClO ₄ ⁻)	98.8	82.9	-80	-35
	100.9	85.0	-80	-35
高氯酸盐内标 (Cl ¹⁸ O ₄ ⁻)	106.8	89.0	-45	-37
	108.8	90.9	-45	-37

5.4.6.5 校准

5.4.6.5.1 标准系列的配制

移取适量高氯酸盐标准使用液，用水配制至少 5 个浓度点的标准系列，目标化合物的质量浓度分别为0.20 µg/L、0.50 µg/L、1.00 µg/L、2.00 µg/L、5.00 µg/L、10.0 µg/L、20.0 µg/L（此为参考浓度）。分别取 1.0 mL 制备好的标准系列溶液于进样瓶中，依次加入 2.0 µL 内标使用液，使内标的质量浓度为2.00 µg/L（此为参考浓度），混匀，备用。

注：也可根据被测样品中高氯酸盐的浓度水平自行确定合适的标准系列浓度范围和加入的内标质量浓度。

5.4.6.5.2 标准系列的测定

按照仪器参考条件，由低浓度到高浓度依次对标准系列溶液进样分析。得到高氯酸盐（ $\rho(\text{ClO}_4^-) = 2 \mu\text{g/L}$ ）及内标物（ $\rho(\text{Cl}^{18}\text{O}_4^-) = 2 \mu\text{g/L}$ ）总离子色谱图如图5-93所示。

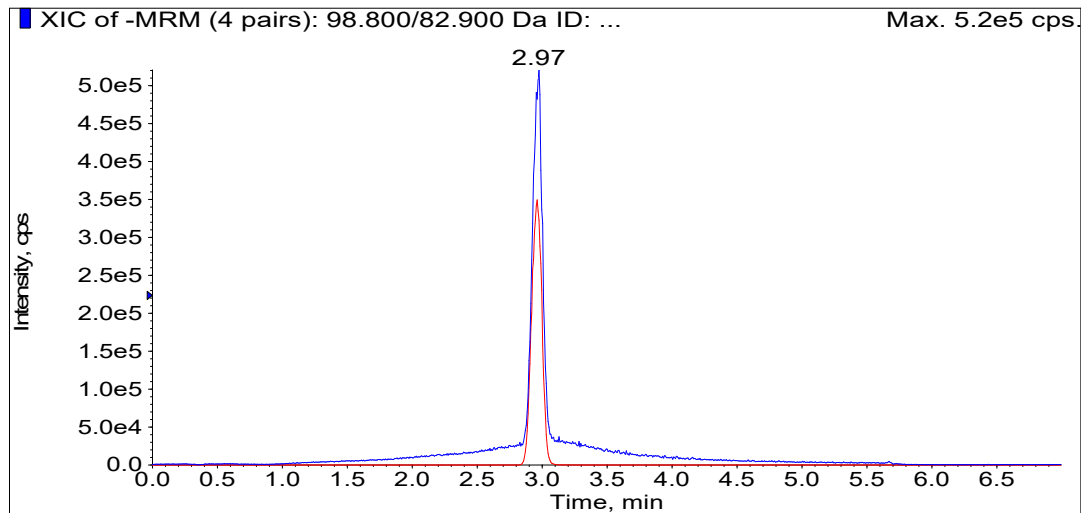


图 5-93 高氯酸盐（2 $\mu\text{g/L}$ ）及内标物（2 $\mu\text{g/L}$ ）总离子色谱图

5.4.6.5.3 用最小二乘法绘制标准曲线

标准系列溶液中高氯酸盐的质量浓度为横坐标，以其对应的响应值与内标物响应值的比值和内标物浓度的乘积为纵坐标，建立标准曲线。校准曲线绘制数据如表5-22所示，拟合的校准曲线如图5-94所示。

表 5-22 高效液相色谱-质谱法标准曲线

分析编号	1	2	3	4	5	6	7
浓度比	0.10	0.25	0.50	1.00	2.50	5.00	10.0
响应比	0.149	0.336	0.661	1.34	3.25	6.68	13.0
回归方程	$y = 1.31x + 0.0149$						
相关系数	$r=0.9999$						

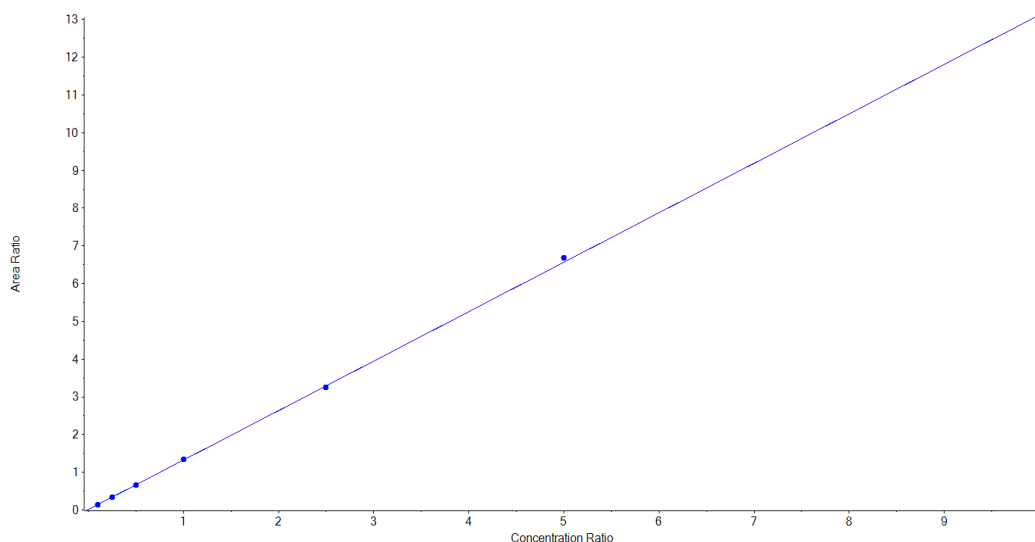


图 5-93 高氯酸盐线性回归曲线

结果显示，方法的线性范围为0.20 μg/L~20.0 μg/L，线性回归方程为 $y = 1.31x + 0.0149$ ，线性相关系数为0.9999，线性好。

5.4.6.5.4 平均相对响应因子计算

高氯酸盐的相对响应因子按照下列公式计算：

$$RRF_i = \frac{A_{s,i}}{A_{is,i}} \times \frac{\rho_{is,i}}{\rho_{s,i}}$$

式中： RRF_i ——标准系列中第*i*点高氯酸盐的相对响应因子；

$A_{s,i}$ ——标准系列中第*i*点高氯酸盐定量离子的峰面积；

$A_{is,i}$ ——标准系列中第*i*点内标物的峰面积；

$\rho_{is,i}$ ——标准系列中第*i*点内标物的质量浓度，μg/L；

$\rho_{s,i}$ ——标准系列中第*i*点高氯酸盐的质量浓度，μg/L。

高氯酸盐的平均相对响应因子按照下列公式计算：

$$\overline{RRF} = \frac{\sum_{i=1}^n RRF_i}{n}$$

式中： \overline{RRF} ——高氯酸盐的平均相对响应因子；

RRF_i ——标准系列中第*i*点高氯酸盐的相对响应因子；

n ——标准系列点数。

5.4.6.6 试样的测定

5.4.6.6.1 试样的测定

按照与标准曲线建立相同的仪器条件进行试样的测定。若试样测定结果超出标准曲线范围，应稀释后重新加入内标测定，同时记录试样稀释倍数D。

5.4.6.6.2 空白试样的测定

以实验用水代替样品，按照与试样测定相同的步骤进行空白试样的测定。

5.4.6.7 方法的检出限与准确度

5.4.6.7.1 方法的检出限与测定下限

按照第5.3.6.5.1节相同的方法进行检出限测定实验，空白加标的浓度为0.20 µg/L。得到的检出限和测定下限测试数据如表5-23所示。

表 5-23 高效液相色谱-质谱法检出限

平行样品		试样	备注
测定结果	1	0.214	
	2	0.169	
	3	0.188	
	4	0.202	
	5	0.203	
	6	0.207	
	7	0.204	
平均值 (µg/L)		0.198	
标准偏差 S (µg/L)		0.015	
t 值		3.143	
检出限 (µg/L)		0.05	
测定下限 (µg/L)		0.20	

由表5-23可知，当进样体积为10 µL时，高效液相色谱-质谱法测定高氯酸盐的检出限为0.05 µg/L，测定下限为0.20 µg/L。

5.4.6.7.2 方法的准确度

通过重复测定高、中、低浓度标准溶液，不同浓度有证标准物质以及实际样品和实际样品加标，计算相对标准偏差来检验方法的精密度，计算相对误差和实际样品加标回收率来检验方法的正确度。

表 5-24 高效液相色谱-质谱法准确度（标准溶液和有证标准物质）

序号		标准溶液			有证标准物质			
		浓度 1 (0.20 $\mu\text{g/L}$)	浓度 2 (2.00 $\mu\text{g/L}$)	浓度 3 (18.0 $\mu\text{g/L}$)	编号: BW80134DW- G0088949	编号: NSI-QCI- 108	编号: NCSZ-CIO 4-45 $\mu\text{g/L}$	编号: BW80134DW -G0089919
测定 结果 ($\mu\text{g/L}$)	1	0.21	1.96	18.0	10.6	15.2	45.0	70.9
	2	0.17	1.94	17.9	10.2	15.2	45.0	71.9
	3	0.19	1.98	18.0	10.1	15.0	45.2	70.2
	4	0.20	1.99	18.0	10.1	14.8	45.1	70.4
	5	0.20	1.96	17.9	10.6	14.8	45.1	70.1
	6	0.21	1.96	17.9	10.7	15.0	45.0	71.0
平均值 \bar{x} ($\mu\text{g/L}$)		0.20	1.96	18.0	10.4	15.0	45.1	70.8
标准偏差 S ($\mu\text{g/L}$)		0.015	0.018	0.055	0.28	0.18	0.082	0.67
相对标准偏差 RSD (%)		7.5	0.92	0.31	2.7	1.2	0.18	0.95
标准样品浓度 ($\mu\text{g/L}$)		0.20	2.00	18.0	10.7	15.2	45.0	70.0
相对误差 RE (%)		0.0	-2.0	0.0	-2.8	-1.3	0.22	1.1

表 5-25 高效液相色谱-质谱法准确度（实际样品和样品加标）

序号		试样							
		地下水		地表水		生活污水		工业废水	
		样品	加标 样品	样品	加标 样品	样品	加标 样品	样品	加标 样品
测定结果 ($\mu\text{g/L}$)	1	1.81	3.81	3.16	5.00	1.32	3.21	717	1.06×10^3
	2	1.84	3.82	3.14	5.00	1.31	3.29	727	1.09×10^3
	3	1.81	3.80	3.14	5.07	1.31	3.26	717	1.05×10^3
	4	1.80	3.81	3.10	5.10	1.29	3.30	723	1.07×10^3
	5	1.83	3.81	3.10	5.03	1.30	3.29	722	1.06×10^3
	6	1.79	3.82	3.16	5.05	1.31	3.28	723	1.07×10^3
平均值 \bar{x} , \bar{y} ($\mu\text{g/L}$)		1.81	3.81	3.13	5.04	1.31	3.27	722	1.07×10^3
标准偏差 S ($\mu\text{g/L}$)		0.019	0.0075	0.027	0.040	0.010	0.033	3.9	14
相对标准偏差 RSD (%)		1.0	0.20	0.86	0.79	0.76	1.0	0.54	1.3
加标量 μ ($\mu\text{g/L}$)		2.00		2.00		2.00		4.00	
加标回收率 P (%)		100		95.5		98.0		86.3	
备注：工业废水稀释 100 倍后分析，加标浓度为稀释后的加标浓度。									

由表5-24~5-25可知，高氯酸盐高效液相色谱-质谱法测定结果的相对标准偏差在0.18%~7.5%之间，相对误差在-2.8%~1.1%之间，加标回收率在86.3%~100%之间。

5.4.7 结果的计算与表示

5.4.7.1 定性分析

根据保留时间与离子丰度比定性分析。在相同的实验条件下，试样中高氯酸盐的保留时间与标准溶液中的保留时间比较，相差应在±0.2 min以内；且待测试样谱图中，定性离子的相对丰度（ K_{sam} ）与浓度接近的标准溶液中对应的定性离子的相对丰度（ K_{std} ）进行比较，偏差不超过表3规定的范围，则可判定样品中存在对应的目标化合物。 K_{sam} 和 K_{std} 按照下列公式计算。

$$K_{sam} = \frac{A_2}{A_1} \times 100\%$$

式中： K_{sam} ——试样中目标化合物定性离子的相对丰度，%；

A_2 ——试样中目标化合物定性离子的峰面积；

A_1 ——试样中目标化合物定量离子的峰面积。

$$K_{std} = \frac{A_{std2}}{A_{std1}} \times 100\%$$

式中： K_{std} ——标准溶液中目标化合物定性离子的相对丰度，%；

A_{std2} ——标准溶液中目标化合物定性离子的峰面积；

A_{std1} ——标准溶液中目标化合物定量离子的峰面积。

表 5-26 定性确证时相对离子丰度的最大允许偏差

K_{std} (%)	K_{sam} 允许的偏差 (%)
$K_{std} > 50$	±20
$20 < K_{std} \leq 50$	±25
$10 < K_{std} \leq 20$	±30
$K_{std} \leq 10$	±50

5.4.7.2 定量分析与结果表示

5.4.7.2.1 最小二乘法计算

样品中高氯酸盐的质量浓度按照下列公式进行计算：

$$\rho = \rho_1 \times D$$

式中： ρ ——样品中高氯酸盐的质量浓度，μg/L；

ρ_1 ——由标准曲线得到的试样中高氯酸盐的质量浓度，μg/L；

D ——稀释倍数。

5.4.7.2.2 平均相对响应因子法计算

样品中高氯酸盐的质量浓度按照下列公式进行计算：

$$\rho = \frac{A_c}{A_{is}} \times \frac{\rho_{is}}{\overline{RRF}} \times D$$

式中： ρ ——样品中高氯酸盐的质量浓度， $\mu\text{g/L}$ ；

A_c ——试样中高氯酸盐定量离子的峰面积；

A_{is} ——试样中内标物的峰面积；

ρ_{is} ——样品中内标物的质量浓度， $\mu\text{g/L}$ ；

\overline{RRF} ——高氯酸盐的平均相对响应因子；

D ——稀释倍数。

5.4.7.2.3 结果表示

测定结果小数位数与方法检出限一致，最多保留三位有效数字。

6 方法验证

依据《环境监测分析方法标准制修订技术导则》（HJ 168-2020）的要求进行方法验证。

6.1 离子色谱法

6.1.1 方法验证方案

6.1.1.1 参与方法验证的实验室、验证人员的基本情况

依照《环境监测分析方法标准制修订技术导则》（HJ 168-2020）的要求，组织离子色谱法氢氧根淋洗体系与碳酸盐淋洗体系各6家有CMA资质的实验室进行方法验证。各实验室均具备高氯酸盐相应的测试仪器设备，包含市场占有率较高的进口和国产仪器。验证实验室基本情况见表6-1，验证人员基本情况见表6-2。

表 6-1 离子色谱法验证实验室基本情况

验证单位	淋洗液体系	仪器信息	
重庆市生态环境监测中心	氢氧根体系	赛默飞	INTEGRION HPIC
	碳酸盐体系	赛默飞	ICS-1100
北京市生态环境监测中心	氢氧根体系	赛默飞	ICS-5000
江西省生态环境监测中心	氢氧根体系	赛默飞	ICS-1000
广东省疾病预防控制中心	氢氧根体系/碳酸盐体系	赛默飞	ICS-5000
四川省成都生态环境监测中心站	氢氧根体系	赛默飞	ICS-1500
四川省绵阳生态环境监测中心站	氢氧根体系	盛瀚	CIC-D300
佛山市顺德生态环境监测站	碳酸盐体系	瑞士万通	940

验证单位	淋洗液体系	仪器信息	
成都市污染源监测中心彭州监测站	碳酸盐体系	瑞士万通	930
成都市污染源监测中心锦江监测站	碳酸盐体系	赛默飞	ICS-600
北京北化恒泰检测技术有限公司	碳酸盐体系	瑞士万通	930

表 6-2 离子色谱法参加验证的人员基本情况

验证单位	验证人员	性别	年龄	验证人员职称	所学专业	参加分析 工作年限
重庆市生态环境监测中心	乌云图雅	女	37	工程师	环境工程	9 年
	张关丽	女	42	助理工程师	应用化学	17 年
北京市生态环境监测中心	崔迪	女	28	工程师	水文地质学	2 年
	郭越	女	28	工程师	化学	3 年
	阮奕霖	男	27	工程师	化学工程	3 年
江西省生态环境监测中心	肖满成	男	34 岁	工程师	环境工程	8 年
	彭惠琛	女	31 岁	工程师	应用化学	6 年
	陈妮	女	32 岁	工程师	环境工程	9 年
广东省疾病预防控制中心	钟志雄	男	59	主任技师	环境监测，分析化学	39 年
	罗志彬	男	40	主管技师	卫生检验	16 年
四川省成都生态环境监测中心站	陆睿	男	29	工程师	化学	4 年
	周琴	女	31	工程师	无机化学	3 年
四川省绵阳生态环境监测中心站	张宇飞	男	42	高级工程师	环境工程	13 年
	杨泽浩	男	27	工程师	分析化学	6 年
佛山市顺德生态环境监测站	陈君	女	42	工程师	环境科学	18 年
成都市污染源监测中心彭州监测站	温小莉	女	40	高级工程师	环境监测	18 年
成都市污染源监测中心锦江监测站	曾颢	男	36 岁	副高级工程师	材料化学	13 年
	周杨	女	37 岁	副高级工程师	环境工程	9 年
	王玲	女	42 岁	副高级工程师	环境工程	14 年
北京北化恒泰检测技术有限公司	姜鑫	男	33	工程师	环境工程	10 年
	朱家瑜	女	25	助理工程师	环境工程	3 年

6.1.1.2 方法验证方案

6.1.1.2.1 标准曲线的建立

分别移取适量目标化合物标准使用液，用水逐级稀释，配制标准系列，使目标化合物的质量浓度依次为 2.00 µg/L、5.00 µg/L、10.0 µg/L、20.0 µg/L、50.0 µg/L、100 µg/L、200 µg/L（此为参考浓度），按照优化后的仪器参考条件，由低浓度到高浓度依次对标准系列溶液测定。以高氯酸盐的浓度为横坐标，以其对应的峰面积为纵坐标，建立标准曲线。

6.1.1.2.2 检出限与测定下限

根据《环境监测分析方法标准制订技术导则》（HJ 168-2020）附录 A 中 A.1.1 方法检出限的一般确定方法，按照样品分析的全部步骤，对浓度值为估计方法检出限值 3~5 倍的空白加标样品进行 7 次平行测定，计算 7 次平行测定的标准偏差 S ，按下列公式计算方法检出限，以 4 倍检出限作为测定下限。

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

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）， $n=7$ 时， $t=3.143$ ；

S —— n 次平行测定的标准偏差。

配制 7 份浓度为 2.0 µg/L（参考浓度）的空白加标样，过水系微孔滤膜后直接进样分析，根据 7 次测定的结果计算标准偏差，按照上述公式计算方法检出限，并以方法检出限 4 倍值作为测定下限。

6.1.1.2.3 方法的准确度

（1）精密度验证

标准溶液和有证标准物质的测定：配制浓度为 2.0 µg/L、20.0 µg/L 和 180 µg/L 的统一标准溶液和三个有证标准样品 NSI-QCI-108（14.9 µg/L）、NCSZ-ClO₄⁻-20 µg/L（20 µg/L，U=10%）和 NCSZ-ClO₄⁻-45 µg/L（45 µg/L，U=10%），每个浓度水平平行测定 6 次，根据各浓度水平的测定结果计算平均值、标准偏差和相对标准偏差。

实际样品的测定：各验证实验室采用编制单位发放的统一实际样品进行测定，样品类型包括地下水、地表水、生活污水和工业废水，每类水体和水体加标样品平行测定 6 次，分别计算其平均值、标准偏差和相对标准偏差。

（2）正确度验证

标准溶液和有证标准物质的测定：同精密度验证中的标准溶液和有证标准物质测定，分别计算各浓度样品测定的相对误差。

实际样品的测定：同精密度验证中的实际样品测定，分别计算各类型样品的加标回收率，加标浓度按照相关技术规范执行。

6.1.2 方法验证过程

6.1.2.1 方法验证工作的主要过程

氢氧根淋洗体系和碳酸盐淋洗体系分别筛选确定 6 家有资质的方法验证单位，于 2024 年 10 月~2025 年 2 月组织各验证单位按照统一的方法验证方案进行方法的验证准备，明确方法验证要求，确定方法验证完成时限。开展方法验证前，参与验证的操作人员均熟悉和掌握了方法原理、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、分析步骤均符合本方法相关要求。

6.1.2.2 方法验证数据统计

（1）编制组在进行方法验证报告数据统计时，异常值的检验和处理按照 GB/T6379.6-2009 标准执行。在统计分析时未发现异常值。

（2）方法精密度和正确度统计结果能满足方法特性指标要求。详细结果见《方法验证报告》。

6.1.3 方法验证结论

6.1.3.1 验证过程中异常值的解释、更正或剔除的情况及理由

异常值的检验和处理按照 GB/T 6379.6-2009 标准进行。在统计分析时未发现异常值。

6.1.3.2 各测试水平的方法特性指标的最终结果

6.1.3.2.1 检出限

6 家实验室采用氢氧根淋洗体系测定高氯酸盐的方法检出限最大值为 0.5 µg/L，根据最终检出限取各验证实验室最大值的规定，本标准拟规定当进样体积为 1 mL 时，离子色谱法氢氧根淋洗体系的方法检出限为 0.5 µg/L，测定下限为 2.0 µg/L。

6 家实验室采用碳酸盐淋洗体系测定高氯酸盐的方法检出限最大值为 0.5 µg/L，根据最终检出限取各验证实验室最大值的规定，本标准拟规定当进样体积为 1 mL 时，离子色谱法碳酸盐淋洗体系的方法检出限为 0.5 µg/L，测定下限为 2.0 µg/L。

6.1.3.2.2 精密度

氢氧根淋洗体系,6家实验室分别对高氯酸盐浓度为 2.0 µg/L、20.0 µg/L 和 180 µg/L 的统一标准溶液进行了 6 次重复测定: 实验室内相对标准偏差范围分别为 2.5%~10%, 0.38%~4.5%, 0%~1.2%; 实验室间相对标准偏差分别为 7.0%, 3.1%, 2.5%; 重复性限分别为 0.4 µg/L, 1.5 µg/L, 3.0 µg/L; 再现性限分别为 0.5 µg/L, 2.1 µg/L, 13 µg/L。6家实验室分别对高氯酸盐浓度为14.9 µg/L、20.0 µg/L 和 45.0 µg/L 的统一有证标准物质进行了 6 次重复测定: 实验室内相对标准偏差范围分别为 0.27%~5.5%, 0.48%~5.6%, 0.18%~1.5%; 实验室间相对标准偏差分别为 6.5%, 3.8%, 3.6%; 重复性限分别为 1.3 µg/L, 1.4 µg/L, 1.2 µg/L; 再现性限分别为 3.0 µg/L, 2.5 µg/L, 4.6 µg/L。6家实验室对高氯酸盐平均测定浓度范围分别为6.4 µg/L~7.5 µg/L, 653 µg/L~718 µg/L, 1.5 µg/L~3.7 µg/L和 4.42×10^4 µg/L~ 4.92×10^4 µg/L的统一地表水、地下水、生活污水和工业废水(烟花爆竹企业循环池水)样品, 进行了 6 次重复测定: 实验室内相对标准偏差范围分别为 1.2%~4.3%, 0.20%~1.8%, 1.8%~10%, 0.41%~2.1%; 实验室间相对标准偏差分别为5.8%, 4.1%, 29%, 4.1%; 重复性限分别为0.6 µg/L, 16 µg/L, 0.4 µg/L, 2.2×10^3 µg/L; 再现性限分别为1.2 µg/L, 80 µg/L, 2.3 µg/L, 5.7×10^3 µg/L。

碳酸盐淋洗体系,6家实验室分别对高氯酸盐浓度为 2.0 µg/L、20.0 µg/L 和 180 µg/L 的统一标准溶液进行了 6 次重复测定: 实验室内相对标准偏差范围分别为 3.6%~5.0%, 0.22%~4.0%, 0.22%~1.8%; 实验室间相对标准偏差分别为 2.0%, 3.7%, 2.9%; 重复性限分别为 0.3 µg/L, 1.2 µg/L, 4.2 µg/L; 再现性限分别为 0.3 µg/L, 2.3 µg/L, 15 µg/L。6家实验室分别对高氯酸盐浓度为 14.9 µg/L、20.0 µg/L 和 45.0 µg/L 的统一有证标准物质进行了 6 次重复测定: 实验室内相对标准偏差范围分别为 0.35%~1.9%, 0.70%~3.2%, 0.58%~1.9%; 实验室间相对标准偏差分别为 3.4%, 2.9%, 1.5%; 重复性限分别为 0.5 µg/L, 1.1 µg/L, 1.5 µg/L; 再现性限分别为 1.5 µg/L, 1.9 µg/L, 2.3 µg/L。6家实验室对高氯酸盐平均测定浓度范围分别为6.6 µg/L~7.5 µg/L, 660 µg/L~734 µg/L, 2.9 µg/L~4.5 µg/L和 4.61×10^4 µg/L~ 5.02×10^4 µg/L的统一地表水、地下水、生活污水和工业废水(烟花爆竹企业循环池水)样品, 进行了 6 次重复测定: 实验室内相对标准偏差范围分别为 1.1%~3.8%, 0.44%~1.6%, 3.2%~9.3%, 0.52%~1.9%; 实验室间相对标准偏差分别为4.9%, 4.5%, 16%, 3.7%; 重复性限分别为0.5 µg/L, 20 µg/L, 0.6 µg/L, 1.7×10^3 µg/L; 再现性限分别为1.1 µg/L, 88 µg/L, 1.8 µg/L, 5.2×10^3 µg/L。

方法精密度结果详见表 6-3。

表 6-3 离子色谱法精密度

方法	样品类型		浓度(μg/L)	实验室内相对标准偏差 (%)	实验室间相对标准偏差 (%)	重复性限 (μg/L)	再现性限 (μg/L)
氢氧根淋洗体系	标准溶液		2.0	2.5~10	7.0	0.4	0.5
			20.0	0.38~4.5	3.1	1.5	2.1
			180	0~1.2	2.5	3.0	13
	有证标准物质		14.9	0.27~5.5	6.5	1.3	3.0
			20.0	0.48~5.6	3.8	1.4	2.5
			45.0	0.18~1.5	3.6	1.2	4.6
	实际样品	地表水	6.4~7.5	1.2~4.3	5.8	0.6	1.2
		地下水	653~718	0.20~1.8	4.1	16	80
		生活污水	1.5~3.7	1.8~10	29	0.4	2.3
		工业废水	4.42×10 ⁴ ~ 4.92×10 ⁴	0.41~2.1	4.1	2.2×10 ³	5.7×10 ³
碳酸盐淋洗体系	标准溶液		2.0	3.6~5.0	2.0	0.3	0.3
			20.0	0.22~4.0	3.7	1.2	2.3
			180	0.22~1.8	2.9	4.2	15
	有证标准物质		14.9	0.35~1.9	3.4	0.5	1.5
			20.0	0.70~3.2	2.9	1.1	1.9
			45.0	0.58~1.9	1.5	1.5	2.3
	实际样品	地表水	6.6~7.5	1.1~3.8	4.9	0.5	1.1
		地下水	660~734	0.44~1.6	4.5	20	88
		生活污水	2.9~4.5	3.2~9.3	16	0.6	1.8
		工业废水	4.61×10 ⁴ ~ 5.02×10 ⁴	0.52~1.9	3.7	1.7×10 ³	5.2×10 ³

6.1.3.2.3 正确度

氢氧根淋洗体系, 6 家实验室分别对含高氯酸盐浓度为 2.0 μg/L、20.0 μg/L 和 180 μg/L 的统一标准溶液进行了 6 次重复测定: 相对误差范围分别为-10%~5.0%, -6.0%~2.5%, -0.56%~6.1%; 相对误差最终值分别为-1.7%±14%, -2.1%±6.2%, 1.0%±5.0%。6 家实验室分别对含高氯酸盐浓度为 14.9 μg/L、20.0 μg/L 和 45.0 μg/L 的统一有证标准物质进行了 6 次重复测定: 相对误差范围分别为-2.8%~15%, -5.5%~4.5%, -4.4%~5.8%; 相对误差最终值分别为 1.6%±13%, -0.33%±7.8%, -0.48%±7.2%。6 家实验室对高氯酸盐平均测定浓度范围分别为 6.4 μg/L~7.5 μg/L, 653 μg/L~718 μg/L, 1.5 μg/L~3.7 μg/L 和 4.42×10⁴ μg/L~4.92×10⁴ μg/L 的统一地表水、地下水、生活污水和工业废水(烟花爆竹企业循环池水)样品进行加标, 加标浓度范围分别为 5.0 μg/L~10.0 μg/L, 500 μg/L~800 μg/L, 2.0 μg/L~9.9 μg/L, 5.00×10⁴ μg/L~6.00×10⁴ μg/L, 加标样品 6 次重复测定: 加标回收率范围分别为 91.7%~104%, 95.4%~106%, 89.9%~100%, 97.4%~114%; 加标回收率最终值分别为 96.4%±9.8%, 100%±7.0%, 96.9%±8.0%, 96.4%±9.8%。

碳酸盐淋洗体系, 6 家实验室分别对含高氯酸盐浓度为 2.0 µg/L、20.0 µg/L 和 180 µg/L 的统一标准溶液进行了 6 次重复测定: 相对误差范围分别为 0%~5.0%, -6.5%~3.0%, -3.3%~3.9%; 相对误差最终值分别为 0.83%±4.0%, 0.083%±7.4%, 0.10%±5.8%。6 家实验室分别对含高氯酸盐浓度为 14.9 µg/L、20.0 µg/L 和 45.0 µg/L 的统一有证标准物质进行了 6 次重复测定: 相对误差范围分别为-1.3%~7.4%, -1.0%~7.0%, 0.44%~4.0%; 相对误差最终值分别为 2.2%±7.0%, 2.7%±5.8%, 2.2%±3.0%。6 家实验室对高氯酸盐平均测定浓度范围分别为 6.6 µg/L~7.5 µg/L, 660 µg/L~734 µg/L, 2.9 µg/L~4.5 µg/L 和 4.61×10⁴ µg/L~5.02×10⁴ µg/L 的统一地表水、地下水、生活污水和工业废水(烟花爆竹企业循环池水)样品进行加标, 加标浓度范围分别为 5.0 µg/L~10.0 µg/L, 350 µg/L~1.00×10³ µg/L, 2.0 µg/L~10.0 µg/L, 2.83×10⁴ µg/L~6.00×10⁴ µg/L, 加标样品 6 次重复测定: 加标回收率范围分别为 85.0%~105%, 89.4%~116%, 85.0%~100%, 87.4%~114%; 加标回收率最终值分别为 94.7%±17%, 102%±19%, 91.9%±10%, 98.6%±20%。

方法正确度结果详见表 6-4。

表 6-4 离子色谱法正确度

方法	样品类型		浓度 (µg/L)	加标浓度 (µg/L)	相对误差/回收率范围 (%)	相对误差/回收率最终值 (%)
氢氧根淋洗体系	标准溶液		2.0	/	-10~5.0	-1.7±14
			20.0	/	-6.0~2.5	-2.1±6.2
			180	/	-0.56~6.1	1.0±5.0
	有证标准物质		14.9	/	-2.8~15	1.6±13
			20.0	/	-5.5~4.5	-0.33±7.8
			45.0	/	-4.4~5.8	-0.48±7.2
	实际样品	地表水	6.4~7.5	5.0~10.0	91.7~104	96.4±9.8
		地下水	653~718	500~800	95.4~106	100±7.0
		生活污水	1.5~3.7	2.0~9.9	89.9~100	96.9±8.0
		工业废水	4.42×10 ⁴ ~4.92×10 ⁴	5.00×10 ⁴ ~6.00×10 ⁴	97.4~114	96.4±9.8
碳酸盐淋洗体系	标准溶液		2.0	/	0~5.0	0.83±4.0
			20.0	/	-6.5~3.0	0.083±7.4
			180	/	-3.3~3.9	0.10±5.8
	有证标准物质		14.9	/	-1.3~7.4	2.2±7.0
			20.0	/	-1.0~7.0	2.7±5.8
			45.0	/	0.44~4.0	2.2±3.0
	实际样品	地表水	6.6~7.5	5.0~10.0	85.0~105	94.7±17
		地下水	660~734	350~1.00×10 ³	89.4~116	102±19
		生活污水	2.9~4.5	2.0~10.0	85.0~100	91.9±10
		工业废水	4.61×10 ⁴ ~5.02×10 ⁴	2.83×10 ⁴ ~6.00×10 ⁴	87.4~114	98.6±20

6.1.3.3 方法各项特性指标是否达到预期要求

方法各项特性指标均达到预期要求。

6.1.3.4 各验证实验室达到的方法质控指标范围

(1) 空白实验

氢氧根淋洗体系和碳酸盐淋洗体系 6 家实验室的实验室空白均低于方法检出限。因此，本标准拟规定离子色谱法每 20 个或每批次样品（少于 20 个），应至少做 1 个空白试样分析，空白试样测定结果应低于方法检出限。

(2) 标准曲线

氢氧根淋洗体系和碳酸盐淋洗体系 6 家实验室的标准曲线的线性系数均 ≥ 0.999 。因此，本标准拟规定标准曲线至少包含 6 个浓度点（含 0 浓度点），线性相关系数应 ≥ 0.999 ，否则应重新绘制标准曲线。

氢氧根淋洗体系和碳酸盐淋洗体系 6 家实验室的中间点浓度测定的相对误差范围为 $-7.0\% \sim 1.6\%$ 。因此，本标准拟规定离子色谱法每 20 个或每批次样品（少于 20 个）应至少分析 1 个标准曲线中间浓度点标准溶液或有证标准物质，标准曲线中间浓度点标准溶液测定结果与标准曲线该点浓度的相对误差应在 $\pm 10\%$ 以内，或有证标准物质测定浓度在给定浓度范围内。否则，应重新建立标准曲线。

(3) 准确度

氢氧根淋洗体系和碳酸盐淋洗体系 6 家实验室平行样测定的相对偏差范围为 $0.28\% \sim 14\%$ 。因此，本标准拟规定离子色谱法每 20 个或每批次样品（少于 20 个）至少测定 1 个平行样，平行样测定结果的相对偏差应在 $\pm 20\%$ 以内。

离子色谱法氢氧根淋洗体系和碳酸盐淋洗体系 6 家实验室测定实际样品的加标回收率范围为 $85.0\% \sim 116\%$ 。因此，本标准拟规定离子色谱法每 20 个或每批次样品（少于 20 个）至少测定 1 个基体加标样品或有证标准物质，加标回收率应控制在 $80\% \sim 120\%$ 之间，或有证标准物质测定浓度在给定浓度范围内。

6.1.3.5 根据各验证实验室提出的对方法的各种意见，考虑是否对方法进行改进及理由

各验证实验室均按照验证方案要求顺利完成方法验证工作，未提出改进建议。

6.2 高效液相色谱-质谱法

6.2.1 方法验证方案

6.2.1.1 参与方法验证的实验室、验证人员的基本情况

依照《环境监测分析方法标准制修订技术导则》（HJ 168-2020）的要求，组织高效液相色谱-质谱法各6家有CMA资质的实验室进行方法验证。各实验室均具备高3个高氯酸盐测定方法的仪器设备，仪器设备包含覆盖市场主流仪器品牌。验证实验室基本情况见表6-5，验证人员基本情况见表6-6。

表 6-5 高效液相色谱-质谱法验证实验室基本情况

验证单位	仪器信息		
重庆市生态环境监测中心	液相色谱-质谱联用仪	AB SCIEX	Waters ACQUITY I Class PLUS/ Triple Quad 6500+
北京市生态环境监测中心	液相色谱-三重四极杆质谱仪	安捷伦	Agilent1290-6470
江西省生态环境监测中心	液相色谱-三重四极杆质谱仪	安捷伦	Agilent1290-6460
生态环境部长江流域生态环境监督管理局生态环境监测与科学研究中心	液相色谱-三重四极杆质谱仪	沃特世	ACQUITY H/TQ-S
四川省成都生态环境监测中心站	液相色谱-三重四极杆质谱仪	安捷伦	Agilent1290-6460
四川省宜宾生态环境监测中心站	液相色谱三重四极杆质谱仪	AB SCIEX	SCIEX Triple Quad 4500

表 6-6 高效液相色谱-质谱法参加验证的人员基本情况

验证单位	验证人员	性别	年龄	验证人员职称	所学专业	参加分析 工作年限
重庆市生态环境监测中心	邹志芬	女	38 岁	高级工程师	分析化学	13 年
	谭玲	女	32 岁	工程师	化学工程	7 年
	郑璇	女	46 岁	正高级工程师	物理化学	15 年
	沈冬君	女	37 岁	工程师	分析化学	9 年
北京市生态环境监测中心	崔迪	女	28	工程师	水文地质学	2 年
	郭越	女	28	工程师	化学	3 年
	阮奕霖	男	27	工程师	化学工程	3 年
江西省生态环境监测中心	肖满成	男	34 岁	工程师	环境工程	8 年
	彭惠琛	女	31 岁	工程师	应用化学	6 年
	陈妮	女	32 岁	工程师	环境工程	9 年
生态环境部长江流域生态环境监督管理局生态环境监测与科学研究中心	陈昌顺	男	31	工程师	应用化学	8 年
	文幼成	男	37	工程师	高分子材料科学与工程	12 年

	周珂	女	29	助理工程师	园林技术	8 年
四川省成都生态环境监测中心站	周昊	男	28	助理工程师	环境工程	2 年
四川省宜宾生态环境监测中心站	吴恙	女	37	高级工程师	环境工程	14 年
	熊春莲	女	35	高级工程师	土壤学	12 年
	郭俊辉	男	30	/	环境工程	3 年

6.2.1.2 方法验证方案

6.2.1.2.1 标准曲线的建立

分别移取适量目标化合物标准使用液，用水逐级稀释，配制标准系列，使目标化合物的质量浓度依次为 2.00 µg/L、5.00 µg/L、10.0 µg/L、20.0 µg/L、50.0 µg/L、100 µg/L、200 µg/L（此为参考浓度），按照优化后的仪器参考条件，由低浓度到高浓度依次对标准系列溶液测定。以高氯酸盐的质量浓度为横坐标，以其对应响应值与内标物响应值的比值和内标物浓度的乘积为纵坐标，建立标准曲线。

6.2.1.2.2 检出限与测定下限

按照第 6.1.1.2.2 节离子色谱法检出限的测试方法进行，配制 7 份浓度为 0.20 µg/L（参考浓度）的空白加标样，过水系微孔滤膜后分别取 1.0 mL 于进样瓶中，依次加入 2.0 µL 内标使用液，使内标的质量浓度为 2.00 µg/L（此为参考浓度），混匀直接进样分析，根据 7 次测定的结果计算标准偏差，按照第 6.1.1.2.2 节离子色谱法检出限的计算方式计算方法检出限，并以方法检出限 4 倍值作为测定下限。

6.2.1.2.3 方法的准确度

（1）精密度验证

标准溶液和有证标准物质的测定：配制浓度为 0.20 µg/L、2.00 µg/L 和 18.0 µg/L 的统一标准溶液和三个有证标准样品 NSI-QCI-108（14.9 µg/L）、NCSZ-ClO₄⁻-20 µg/L（20 µg/L，U=10%）和 NCSZ-ClO₄⁻-45 µg/L（45 µg/L，U=10%），每个浓度水平平行测定 6 次，根据各浓度水平的测定结果计算平均值、标准偏差和相对标准偏差。

实际样品的测定：各验证实验室采用编制单位发放的统一实际样品进行测定，样品类型包括地下水、地表水、生活污水和工业废水，每类水体和水体加标样品平行测定 6 次，分别计算其平均值、标准偏差和相对标准偏差。

（2）正确度验证

参见第 6.1.1.2.3 节（2）。

6.2.2 方法验证过程

6.2.2.1 方法验证工作的主要过程

分别筛选确定 6 家有资质的方法验证单位，于 2024 年 11 月～2025 年 1 月组织各验证单位按照统一的方法验证方案进行方法的验证准备，明确方法验证要求，确定方法验证完成时限。开展方法验证前，参与验证的操作人员均熟悉和掌握了方法原理、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、分析步骤均符合本方法相关要求。

6.2.2.2 方法验证数据统计

参见第 6.1.2.2 节。

6.2.3 方法验证结论

6.2.3.1 验证过程中异常值的解释、更正或剔除的情况及理由

异常值的检验和处理按照 GB/T 6379.6-2009 标准进行。在统计分析时未发现异常值。

6.2.3.2 各测试水平的方法特性指标的最终结果

6.2.3.2.1 检出限

6 家实验室采用高效液相色谱-质谱法测定高氯酸盐的方法检出限最大值为 0.05 $\mu\text{g/L}$ ，根据最终检出限取各验证实验室最大值的规定，本标准拟规定当进样体积为 10 μL 时，高氯酸盐高效液相色谱-质谱法的方法检出限为 0.05 $\mu\text{g/L}$ ，测定下限为 0.20 $\mu\text{g/L}$ 。

6.2.3.2.2 精密度

6 家实验室分别对高氯酸盐浓度为 0.20 $\mu\text{g/L}$ 、2.00 $\mu\text{g/L}$ 和 18.0 $\mu\text{g/L}$ 的统一标准溶液进行了 6 次重复测定：实验室内相对标准偏差范围分别为 4.2%～8.6%，1.1%～8.0%，0.91%～4.9%；实验室间相对标准偏差分别为 8.6%，3.5%，3.4%；重复性限分别为 0.04 $\mu\text{g/L}$ ，0.22 $\mu\text{g/L}$ ，1.3 $\mu\text{g/L}$ ；再现性限分别为 0.06 $\mu\text{g/L}$ ，0.28 $\mu\text{g/L}$ ，2.1 $\mu\text{g/L}$ 。

6 家实验室分别对高氯酸盐浓度为 14.9 $\mu\text{g/L}$ 、20.0 $\mu\text{g/L}$ 和 45.0 $\mu\text{g/L}$ 的统一有证标准物质进行了 6 次重复测定：实验室内相对标准偏差范围分别为 0.94%～4.2%，0.77%～4.2%，0.77%～2.9%；实验室间相对标准偏差分别为 6.5%，3.1%，3.5%；重复性限分别为 1.1 $\mu\text{g/L}$ ，1.4 $\mu\text{g/L}$ ，2.6 $\mu\text{g/L}$ ；再现性限分别为 3.0 $\mu\text{g/L}$ ，2.2 $\mu\text{g/L}$ ，5.0 $\mu\text{g/L}$ 。

6 家实验室对高氯酸盐平均测定浓度范围分别为 6.93 $\mu\text{g/L}$ ～7.74 $\mu\text{g/L}$ ，622 $\mu\text{g/L}$ ～691 $\mu\text{g/L}$ ，2.27 $\mu\text{g/L}$ ～2.96 $\mu\text{g/L}$ 和 $4.67 \times 10^4 \mu\text{g/L}$ ～ $5.33 \times 10^4 \mu\text{g/L}$ 的统一地表水、地下水、生活

污水和工业废水（烟花爆竹企业循环池水）样品，进行了 6 次重复测定：实验室内相对标准偏差范围分别为 1.3%~3.5%，1.0%~2.6%，1.1%~3.5%，0.90%~4.9%；实验室间相对标准偏差分别为 4.2%，3.8%，9.6%，4.9%；重复性限分别为 0.42 μg/L，35 μg/L，0.20 μg/L，4.1×10³ μg/L；再现性限分别为 0.95 μg/L，76 μg/L，0.75 μg/L，7.7×10³ μg/L。

方法精密度结果详见表 6-7。

表 6-7 高效液相色谱-质谱法方法精密度

方法	样品类型		浓度(μg/L)	实验室内相对标准偏差 (%)	实验室间相对标准偏差 (%)	重复性限 (μg/L)	再现性限 (μg/L)
高效液相色谱-质谱法	标准溶液		0.20	4.2~8.6	8.6	0.04	0.06
			2.00	1.1~8.0	3.5	0.22	0.28
			18.0	0.91~4.9	3.4	1.3	2.1
	有证标准物质		14.9	0.94~4.2	6.5	1.1	3.0
			20.0	0.77~4.2	3.1	1.4	2.2
			45.0	0.77~2.9	3.5	2.6	5.0
	实际样品	地表水	6.93~7.74	1.3~3.5	4.2	0.42	0.95
		地下水	622~691	1.0~2.6	3.8	35	76
		生活污水	2.27~2.96	1.1~3.5	9.6	0.20	0.75
		工业废水	4.67×10 ⁴ ~5.33×10 ⁴	0.90~4.9	4.9	4.1×10 ³	7.7×10 ³

6.2.3.2.3 正确度

6 家实验室分别对含高氯酸盐浓度为 0.20 μg/L、2.00 μg/L 和 18.0 μg/L 的统一标准溶液进行了 6 次重复测定：相对误差范围分别为-10%~15%，-8.0%~1.0%，-5.0%~3.9%；相对误差最终值分别为 4.2%±18%，-3.6%±7.0%，0.55%±6.8%。

6 家实验室分别对含高氯酸盐浓度为 14.9 μg/L、20.0 μg/L 和 45.0 μg/L 的统一有证标准物质进行了 6 次重复测定：相对误差范围分别为-6.0%~15%，-3.5%~4.5%，-4.4%~5.8%；相对误差最终值分别为 2.7%±14%，1.3%±6.2%，1.3%±7.0%。

6 家实验室对高氯酸盐平均测定浓度范围分别为 6.93 μg/L~7.74 μg/L，622 μg/L~691 μg/L，2.27 μg/L~2.96 μg/L 和 4.67×10⁴ μg/L~5.33×10⁴ μg/L 的统一地表水、地下水、生活污水和工业废水（烟花爆竹企业循环池水）样品进行加标，加标浓度范围分别为 5.00 μg/L~10.0 μg/L，600 μg/L~1.00×10³ μg/L，2.00 μg/L~5.00 μg/L，5.00×10⁴ μg/L~6.00×10⁴ μg/L，加标样品 6 次重复测定：加标回收率范围分别为 89.6%~114%，101%~104%，86.0%~103%，81.6%~119%；加标回收率最终值分别为 102%±16%，103%±2.4%，96.8%±12%，99.6%±24%。

方法正确度结果详见表 6-8。

表 6-8 高效液相色谱-质谱法方法正确度

方法	样品类型		浓度 (µg/L)	加标浓度 (µg/L)	相对误差/回收率范围 (%)	相对误差/回收率最终值 (%)
高效液相色谱-质谱法	标准溶液		0.20	/	-10~15	4.2±18
			2.00	/	-8.0~1.0	-3.6±7.0
			18.0	/	-5.0~3.9	0.55±6.8
	有证标准物质		14.9	/	-6.0~15	2.7±14
			20.0	/	-3.5~4.5	1.3±6.2
			45.0	/	-4.4~5.8	1.3±7.0
	实际样品	地表水	6.93~7.74	5.00~10.0	89.6~114	102±16
		地下水	622~691	600~1.00×10 ³	101~104	103±2.4
		生活污水	2.27~2.96	2.00~5.00	86.0~103	96.8±12
		工业废水	4.67×10 ⁴ ~5.33×10 ⁴	5.00×10 ⁴ ~6.00×10 ⁴	81.6~119	99.6±24

6.2.3.3 方法各项特性指标是否达到预期要求

方法各项特性指标均达到预期要求。

6.2.3.4 各验证实验室达到的方法质控指标范围

(1) 空白实验

6 家实验室的实验室空白均低于方法检出限。因此, 本标准拟规定高效液相色谱-质谱法每 20 个或每批次样品 (少于 20 个), 应至少做 1 个空白试样分析, 空白试样测定结果应低于方法检出限。

(2) 标准曲线

采用最小二乘法定量, 6 家实验室标准曲线的线性相关系数均≥0.999。因此, 本标准拟规定采用最小二乘法时, 高效液相色谱-质谱法标准曲线线性相关系数应≥0.999, 否则应重新绘制标准曲线。考虑到方法的适用性, 平均相对响应因子法的相对响应因子相对标准偏差≤20%, 也可用于样品测定。

6 家实验室的中间点浓度测定的相对误差范围为-6.8%~5.0 %。因此, 本标准拟规定高效液相色谱-质谱法每 20 个或每批次样品 (少于 20 个) 应至少分析 1 个标准曲线中间浓度点标准溶液或有证标准物质, 标准曲线中间浓度点标准溶液测定结果与标准曲线该点浓度的相对误差应在±10%以内, 或有证标准物质测定浓度在给定浓度范围内。否则, 应重新建立标准曲线。

(3) 准确度

6 家实验室平行样测定的相对偏差范围为 1.0 %~6.7 %。因此, 本标准拟规定高效液相色谱-质谱法每 20 个或每批次样品 (少于 20 个) 至少测定 1 个平行样, 平行样测定结果的

相对偏差应在 $\pm 20\%$ 以内。

6家实验室测定实际样品的加标回收率范围为81.6%~119%。因此,本标准拟规定高效液相色谱-质谱法每20个或每批次样品(少于20个)至少测定1个基体加标样品或有证标准物质,加标回收率应控制在80%~120%之间,或有证标准物质测定浓度在给定浓度范围内。

6.2.3.5 根据各验证实验室提出的对方法的各种意见,考虑是否对方法进行改进及理由

各验证实验室均按照验证方案要求顺利完成方法验证工作,未提出改进建议。

7 参考文献

- [1] Kosaka K, Asami M, Kunikane S. Perchlorate: Origin and Occurrence in Drinking Water [C]/Nriagu J O. Encyclopedia of Environmental Health. USA: Elsevier, 2011: 371-379.
- [2] 周勇. 水环境中的高氯酸盐污染[J]. 工程与建设, 2007, 21(3): 335-336.
- [3] Trumpolt W C, Crain M, Cullison D G, et al. Perchlorate: sources, uses, and occurrences in the environment[J]. Remediation Journal, 2005, 16(1): 65-89.
- [4] Motzer E W. Perchlorate: problems, detection, and solutions [J]. Environmental Forensics, 2001, 2(4): 301-311.
- [5] Renner R. Study finding perchlorate in fertilizer rattles industry[J]. Environmental Science & Technology, 1999, 33(19): 394A-395A.
- [6] Rajagopalan S, Anderson T A, Fahlquist L, et al. Widespread presence of naturally occurring perchlorate in high plains of Texas and New Mexico[J]. Environmental Science & Technology, 2006, 40(10): 3156-3162.
- [7] Plummer L N, Bohlke J K and Doughten M W. Perchlorate in pleistocene and holocene groundwater in north-central New Mexico[J]. Environmental Science & Technology, 2006, 40(6): 1757-1763.
- [8] Dasgupta K P, Kalyani Martinelango P, Andrew Jackson W, et al. The origin of naturally occurring perchlorate: the role of atmospheric processes[J]. Environmental Science & Technology, 2005, 39(6): 1569-1575.
- [9] Rao B, Anderson T A, Orris G, et al. Widespread natural perchlorate in unsaturated zones of the southwest United States[J]. Environmental Science & Technology, 2007, 41(13): 4522-4528.
- [10] Furdui V and Tomassini F. Trends and sources of perchlorate in Arctic snow[J].

- Environmental Science & Technology, 2010, 44(2): 588-592.
- [11] Jackson W A, Bohlke J K, Gu B, et al. Isotopic composition and origin of indigenous natural perchlorate and co-occurring nitrate in the southwestern United States[J]. Environmental Science & Technology, 2010, 44(13): 4869-4876.
 - [12] 张振城. 安徽省水源与饮用水中高氯酸盐分布调查和健康风险评估[D]. 合肥: 安徽医科大学, 2018.
 - [13] 刘恋. 粮食主产区谷物中高氯酸盐的暴露水平及其在水稻谷中分布规律[D]. 武汉: 武汉轻工大学, 2019.
 - [14] Smith P N, Yu L, McMurry S T, et al. Perchlorate in water, soil, vegetation, and rodents collected from the Las Vegas Wash, Nevada, USA[J]. Environmental Pollution, 2004, 132(1): 121-127.
 - [15] Smith P N, Theodorakis C W, ANDERSON T A, et al. Preliminary assessment of perchlorate in ecological receptors at the Longhorn Army Ammunition Plant (LHAAP), Karnack, Texas[J]. Ecotoxicology, 2001, 10(5): 305-313.
 - [16] Sanchez C A, Blount B C, Valentin-Blasini L, et al. Perchlorate in the feed/dairy continuum of the southwestern United States[J]. Journal of Agricultural & Food Chemistry. 2008, 56(13): 5443-5450.
 - [17] Hutchinson S L. Study on the accumulation of perchlorate in young head lettuce[M/OL]. https://cfpub.epa.gov/si/si_public_record_report.cfm?Lab=NERL&dirEntryId=163903.
 - [18] 陈桂葵, 杜宁宁, 贺鸿志, 等. 高氯酸盐对水稻理生态的影响及其在稻田系统中的分布规律[C]//十一五农业环境研究回顾与展望——第四届全国农业环境科学学术研讨会论文集. 中国农业生态环境保护协会, 2011: 2137-2144.
 - [19] Theodorakis C, Rinchar J, Anderson T, et al. Perchlorate in fish from a contaminated site in east-central Texas[J]. Environmental Pollution, 2006, 139: 59-69.
 - [20] Urbansky E T, Magnuson M L, Kelty C A, et al. Perchlorate uptake by salt cedar (*Tamarix ramosissima*) in the Las Vegas Wash riparian ecosystem[J]. Science of the Total Environment, 2000, 256(2): 227-232.
 - [21] Krynitsky A J, Niemann R A, Nortrup D A. Determination of perchlorate anion in foods by ion chromatography-tandem mass spectrometry[J]. Analytical Chemistry, 2004, 76(18): 5518-5522.

- [22] Rikken G B, Kroon A G M, Van Ginkel C G. Transformation of (per)chlorate into chloride by a newly isolated bacterium: reduction and dismutation[J]. *Applied Microbiology & Biotechnology*, 1996, 45(3): 420-426.
- [23] Tan K, Anderson T A, Jackson W A. Temporal and spatial variation of perchlorate in streambed sediments: results from in-situ dialysis samplers[J]. *Environmental Pollution*, 2005, 136(2): 0-291.
- [24] Wu J, Unz R F, Zhang H, et al. Persistence of perchlorate and the relative numbers of perchlorate- and chlorate-respiring microorganisms in natural waters, soils, and wastewater[J]. *Bioremediation Journal*, 2001, 5(2): 119-130.
- [25] Wu D L, He P, Xu X H, et al. The effect of various reaction parameters on bioremediation of perchlorate-contaminated water[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2008, 150(2): 419-423.
- [26] 钱慧静, 奚胜兰, 何平, 等. 生物法降解高氯酸盐及其优化研究[J]. *环境科学*, 2009, 30(5): 1402-1407.
- [27] Dugan N R, Williams D J, Meyer M, et al. The impact of temperature on the performance of anaerobic biological treatment of perchlorate in drinking water[J]. *Water Research*, 2009, 43: 1867-1878.
- [28] Okeke B C, Giblin T, Frankenberger W T. Reduction of perchlorate and nitrate by salt tolerant bacteria[J]. *Environmental Pollution*, 2002, 118(3): 357-363.
- [29] Park C and Marchand E A. Modeling salinity inhibition effects during biodegradation of perchlorate[J]. *Journal of Applied Microbiology*, 2006, 101(1): 222-233.
- [30] Chung J, Shin S, Oh J. Characterization of a microbial community capable of reducing perchlorate and nitrate in high salinity[J]. *Biotechnology Letters*. 2009, 31(7): 959-966.
- [31] Aken B V and Schnoor J L. Evidence of perchlorate (ClO_4^-) reduction in plant tissues (poplar tree) using radio-labeled $^{36}\text{ClO}_4^-$ [J]. *Environmental Science & Technology*, 2002, 36(12): 2783-2788.
- [32] 于佳, 唐玄乐, 宋建平, 等. 高氯酸盐的急性毒性和遗传毒性研究[J]. *毒理学杂志*, 2007, 21(4): 267-269.
- [33] 蔡亚歧, 史亚利, 张萍, 等. 高氯酸盐的环境污染问题[J]. *化学进展*, 2006, 18(11): 1554-1564.
- [34] Anderson B C. Risk assessment, remedial decisions and the challenge to protect public

- health: The perchlorate case study[J]. *Analytica Chimica Acta*, 2006, 567(1): 13-19.
- [35] Charnley G. Perchlorate: overview of risks and regulation[J]. *Food & Chemical Toxicology*, 2008, 46(7): 2307-2315.
- [36] Leung M A, Pearce N E, Braverman E L. Perchlorate, iodine and the thyroid[J]. *Best Practice & Research Clinical Endocrinology & Metabolism*, 2010, 24(1): 133-141.
- [37] Greer A M, Goodman G, Pleus C R, et al. Health effects assessment for environmental perchlorate contamination: the dose response for inhibition of thyroidal radioiodine uptake in humans[J]. *Environmental Health Perspectives*, 2002, 110(9): 927-937.
- [38] Bernhardt R R, Hippel F A V, Cresko W A. Perchlorate induces hermaphroditism in threespine sticklebacks[J]. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 2006, 25(8): 2087-2096.
- [39] 任新, 赵雪松, 杨春维,等. 高氯酸钠急性暴露对斑马鱼胚胎发育及氧化应激的影响[J]. *吉林师范大学学报(自然科学版)*, 2016, 37(3): 125-130.
- [40] Campbell D, Montgomerie R D, Langlois V S. Lifecycle exposure to perchlorate differentially alters morphology, biochemistry, and transcription as well as sperm motility in *Silurana tropicalis* frogs[J]. *Environmental Pollution*, 2018, 237: 196-204.
- [41] Yu J, Dong H W, Shi L T, et al. Reproductive toxicity of perchlorate in rats[J]. *Food and Chemical Toxicology*, 2019, 128: 212-222.
- [42] Baldridge M G, Stahl R L, Gerstenberger S L, et al. Inutero and lactational exposure of Long-Evans rats to ammonium perchlorate (AP) disrupts ovarian follicle maturation[J]. *Reproductive Toxicology*, 2004, 19(2): 155-161.
- [43] Qin J H, Shu Y H, Li Y J, et al. Effects of perchlorate bioaccumulation on *Spodoptera litura* growth and sex ratio[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2016, 23(9): 8881-8889.
- [44] Coleman W L, Carr J A. Contribution of ammoniumions to the lethality and antimetamorphic effects of ammonium perchlorate[J]. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 2006, 25(4): 1060-1067.
- [45] Helbing C C, Bailey C M, Ji L, et al. Identification of gene expression indicators for thyroid axis disruption in a *Xenopus laevis* metamorphosis screening assay: Part 1 effects on the brain[J]. *Aquatic Toxicology*, 2007, 82: 227-241.
- [46] Mukhi S, Patino R. Effects of prolonged exposure to perchlorate on thyroid and

- reproductive function in zebrafish[J]. *Toxicology Science*, 2007, 96(2): 246-254.
- [47] McDougal J N, Jones K L, Fatuyi B, et al. The effects of perchlorate on thyroidal gene expression are different from the effects of iodide deficiency[J]. *Journal of Toxicology and Environmental Health, Part A*, 2011, 74: 917-926.
- [48] Wu F, Zhou X, Zhang R, et al. The effects of ammonium perchlorate on thyroid homeostasis and thyroid-specific gene expression in rat[J]. *Environmental Toxicology*, 2012, 27 (8): 445-449.
- [49] Kannan K, Praamsma M L, Oldi J F, et al. Occurrence of perchlorate in drinking water, groundwater, surface water and human saliva from India[J]. *Chemosphere*, 2009, 76(1): 22-26.
- [50] Gan Z, Sun H, Wang R, et al. Occurrence and exposure evaluation of perchlorate in outdoor dust and soil in mainland China[J]. *Science of The Total Environment*, 2014, 470-471(1): 99-106.
- [51] Wu Q, Zhang T, Sun H W, et al. Perchlorate in tap water, ground water, surface waters, and bottled water from China and its association with other inorganic anions and with disinfection byproducts[J]. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 2010, 58(3): 543-550.
- [52] Raj J R A, Muruganandam L. Occurrence of perchlorate in drinking, surface, ground and effluent water from various parts of south india[J]. *International Journal of Innovations in Engineering and Technology*, 2014, 4(4): 1-7.
- [53] Smith P N, Yu L, McMurry S T, et al. Perchlorate in water, soil, vegetation, and rodents collected from the Las Vegas Wash, Nevada, USA[J]. *Environmental Pollution*, 2004, 132(1): 121-127.
- [54] Theodorakis C, Rinchar J, Anderson T, et al. Perchlorate in fish from a contaminated site in east-central Texas[J]. *Environmental Pollution*, 2006, 139: 59-69.
- [55] 贺巍巍, 杨杰, 王雨昕,等. 超高效液相色谱-串联质谱法测定食品中高氯酸盐[J]. *中国食品卫生杂志*, 2017, 29(4): 438-444.
- [56] Oldi J F, Kannan K. Perchlorate in human blood serum and plasma: relationship to concentrations in saliva[J]. *Chemosphere*, 2009, 77(1): 43-47.
- [57] Blount B C, Pirkle J L, Osterloh J D, et al. Urinary perchlorate and thyroid hormone levels in adolescent and adult men and women living in the United States[J]. *Environmental*

- Health Perspectives, 2006, 114(12): 1865-1871.
- [58] Zhang T, Wu Q, Sun H W, et al. Perchlorate and iodide in whole blood samples from infants, children, and adults in Nanchang, China[J]. Environmental Science and Technology, 2010, 44(18): 6947-6953.
 - [59] Motzer W E. Perchlorate: problems, detection, and solutions[J]. Environmental Forensics, 2001, 2(4): 301-311.
 - [60] Charnley G. Perchlorate: overview of risks and regulation[J]. Food and Chemical Toxicology, 2008, 46(7): 2307-2315.
 - [61] U.S. Environmental Protection Agency Office of Water .2012 Edition of the Drinking Water Standards and Health Advisories: PA 822-S-12-001[S]. Washington, 2012.
 - [62] 《工业废水高氯酸盐污染物排放标准》编制组. 《工业废水高氯酸盐污染物排放标准》编制说明（征求意见稿）[EB/OL]（2023-8-1）.
 - [63] Li M H, Xiao M H, Xiao Q R, et al. Perchlorate and chlorate in breast milk, infant formulas, baby supplementary food and the implications for infant exposure[J]. Environment International, 2022, 158, 106939.
 - [64] Xu J Y, Zhu Z, Zhong B S, et al. Health risk assessment of perchlorate and chlorate in red swamp crayfish (*Procambarus clarkii*) in China[J]. Science of The Total Environment, 2022, 842, 156889.
 - [65] Rice C P, Baldwin VI R L, Abbott L C, et al. Predicting perchlorate exposure in milk from concentrations in dairy feed[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2007, 55(21): 8806-8813.
 - [66] US EPA. Determination of Perchlorate in Drinking Water Using Ion Chromatography: Method 314.0[S]. US:Office of Ground Water and Drinking Water, 1999.
 - [67] US EPA. Determination of Perchlorate in Drinking Water Using inline Column Concentration/Matrix Elimination Ion Chromatography with Suppressed Conductivity Detection:Method 314.1[S]. US:Office of Ground Water and Drinking Water, 2005.
 - [68] US EPA. Determination of Perchlorate in Drinking Water Using Two-dimensional Ion Chromatography with Suppressed Conductivity Detection: Method 314.2[S]. US:Office of Ground Water and Drinking Water, 2008.
 - [69] US EPA. Determination of Perchlorate in Drinking Water by Ion Chromatography with Suppressed Conductivity and Electrospray Ionization Mass Spectrometry: Method 332.0

- [S].US:National Exposure Research Laboratory, Office of Research and Development
Office of Ground Water and Drinking Water, 2005.
- [70] US EPA. Determination of Perchlorate in Drinking Water by Liquid Chromatography
Electrospray Ionization Mass Spectrometry: Method 331.0[S].US:Office of Ground Water
and Drinking Water, 2005.
- [71] US EPA. Perchlorate in Water, Soils and Solid Wastes Using Ion
Chromatography/Electrospray Ionization/Mass Spectrometry (IC/ESI/MS or
IC/ESI/MS/MS): SW-846 Method 6860[S/OL]. [2025-3-5]. [https://www.epa.gov/hw-
sw846/validated-test-method-6860-perchlorate-water-soils-and-solid-wastes-using-ion](https://www.epa.gov/hw-sw846/validated-test-method-6860-perchlorate-water-soils-and-solid-wastes-using-ion).
- [72] US EPA. Perchlorate in Water, Soils and Solid Wastes Using High Performance Liquid
Chromatography/Electrospray Ionization/Mass Spectrometry (HPLC/ESI/MS OR
HPLC/ESI/MS/MS):SW-846 Method 6850[S/OL]. [2025-3-5]. [https://www.epa.gov/hw-
sw846/validated-test-method-6850-perchlorate-water-soils-and-solid-wastes-using-high-pe
rformance](https://www.epa.gov/hw-sw846/validated-test-method-6850-perchlorate-water-soils-and-solid-wastes-using-high-performance).
- [73] EN ISO: Water quality-Determination of Dissolved Perchlorate-Method using Ion
Chromatography(IC): 19340:2017 E[S/OL].European Committee for Standardization.
- [74] 国家标准化管理委员会. 生活饮用水标准检验方法 第5部分:无机非金属指标: GB/T
5750.5-2023 [S]. 北京: 中国标准出版社, 2023.
- [75] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局. 烟花爆竹烟火药中高氯酸盐含量的测定:
GB/T 20614-2006 [S]. 北京: 中国标准出版社, 2007.
- [76] 中华人民共和国国家卫生健康委员会. 食品中氯酸盐和高氯酸盐的测定: GB
5009.291-2023[S]. 北京: 中国标准出版社, 2023.
- [77] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局. 进出口食品中高氯酸盐的测定: SN/T
4089-2015 [S]. 北京: 中国标准出版社, 2015.
- [78] 彭银仙, 夏远, 陈传祥, 等. 环境中高氯酸盐的分析方法研究[J]. 江苏科技大学学报
(自然科学版), 2009, 23(6): 548-551.
- [79] Fritz S J, Abbink E J, Campbell A P. Spectrophotometric determination of perchlorate[J].
Analytical Chemistry, 1964, 36 (11): 2123-2126.
- [80] Nabar M G, Ramachandran R C. Quantitative determination of perchlorate ion in
solution[J]. Analytical Chemistry, 1959, 31(2): 263-265.
- [81] 刘晓锋, 黄克建, 李璐. 离子色谱法检测爆炸残留物中的氯酸根和高氯酸根[J]. 广西

- 科学院学报, 2010, 26(3): 268-269.
- [82] Jackson E P, Laikhtman M, Rohrer S J. Determination of trace level perchlorate in drinking water and ground water by ion chromatography[J]. Journal of Chromatography A, 1999, 850(1-2): 131-135.
- [83] Liu Y J, Mou S F. Determination of trace levels of haloacetic acids and perchlorate in drinking water by ion chromatography with direct injection[J]. Journal of Chromatography A, 2003, 997(1-2): 225-235.
- [84] Tian K, Dasgupta P K, Anderson T A. Determination of trace perchlorate in high-salinity water samples by ion chromatography with on-line preconcentration and preelution[J]. Analytical Chemistry, 2003, 75(3): 701-706.
- [85] Tian K, Cañas J E, Dasgupta P K, et al. Preconcentration/preelution ion chromatography for the determination of perchlorate in complex samples[J]. Talanta, 2005, 65(3): 750-755.
- [86] Cañas J E, Cheng Q Q, Tian K, et al. Optimization of operating conditions for the determination of perchlorate in biological samples using preconcentration/preelution ion chromatography[J]. Journal of Chromatography A, 2006, 1103(1): 102-109.
- [87] 叶龙, 尤宏, 姚杰, 等. 固相萃取-离子色谱法测定地下水中痕量的高氯酸根离子[J]. 色谱, 2012, 30(1): 76-79.
- [88] Liu Y J, Mou S F, Heberling S. Determination of trace level bromate and perchlorate in drinking water by ion chromatography with an evaporative preconcentration technique[J]. Journal of Chromatography A, 2002, 956(1-2): 85-91.
- [89] Zhang P, Shi Y L, Wei Y, et al. Determination of trace level perchlorate in sludge Samples by ion chromatography-electrospray tandem mass spectrometry[J]. Chinese Journal of Analytical Chemistry, 2007, 35(1): 131-134.
- [90] Blount B C, Valentin-Blasini L. Analysis of perchlorate, thiocyanate, nitrate and iodide in human amniotic fluid using ion chromatography and electrospray tandem mass spectrometry[J]. Analytica Chimica Acta, 2006, 567(1): 87-93.
- [91] Martinelango K P, Gümüş G, Dasgupta P K. Matrix interference free determination of perchlorate in urine by ion association-ion chromatography-mass spectrometry[J]. Analytica Chimica Acta, 2006, 567(1): 79-86.
- [92] Krynitsky A J, Niemann R A, Williams A D, et al. Streamlined sample preparation procedure for determination of perchlorate anion in foods by ion chromatography-tandem

- mass spectrometry[J]. *Analytica Chimica Acta*, 2006, 567(1): 94-99.
- [93] Mathew J, Gandhi J and Hedrick J. Trace level perchlorate analysis by ion chromatography-mass spectrometry[J]. *Journal of Chromatography A*, 2005, 1085(1): 54-59.
- [94] 钱蜀, 谢永洪, 杨坪, 等. 离子色谱-串联质谱测定地表水中高氯酸盐[J]. *中国环境监测*, 2014, 30(3): 125-131.
- [95] Jiang S, Li Y S, Sun B. Determination of trace level of perchlorate in Antarctic snow and ice by ion chromatography coupled with tandem mass spectrometry using an automated sample on-line preconcentration method[J]. *Chinese Chemical Letters*, 2013, 24(4): 311-314.
- [96] Lin R, Borba D B, Srinivasan K, et al. Matrix diversion methods for improved analysis of perchlorate by suppressed ion chromatography and conductivity detection[J]. *Analytica Chimica Acta*, 2006, 567(1): 135-142.
- [97] Wagner P H, Pepich V B, Pohl C, et al. Selective method for the analysis of perchlorate in drinking waters at nanogram per liter levels, using two-dimensional ion chromatography with suppressed conductivity detection[J]. *Journal of Chromatography A*, 2007, 1155(1): 15-21.
- [98] Backus M S, Klawuun P, Brown S, et al. Determination of perchlorate in selected surface waters in the Great Lakes Basin by HPLC/MS/MS[J]. *Chemosphere*, 2005, 61(6): 834-843.
- [99] Lin S L, Lo C Y, Fuh M R. Quantitative determination of perchlorate in bottled water and tea with online solid phase extraction high-performance liquid chromatography coupled to tandem mass spectrometry[J]. *Journal of Chromatography A*, 2012, 1246(13): 40-47.
- [100] 谢永洪, 杨坪, 钱蜀, 等. 高效液相色谱-电喷雾离子源-串联三重四极杆质谱法分析地表水中高氯酸盐[J]. *中国环境监测*, 2014, 30(1): 164-168.
- [101] 金军, 常瀛月, 丁问微, 等. 超高效液相色谱-电喷雾离子源-串联三重四极杆质谱分析饮用水中的高氯酸盐[J]. *分析测试学报*, 2010, 29(9): 974-977.
- [102] Snyder S A, Vanderford B J, Rexing D J. Trace analysis of bromate, chlorate, iodate, and perchlorate in natural and bottled waters[J]. *Environmental Science and Technology*, 2005, 39(12): 4586-4593.
- [103] Hatzistavros V S, Kallithrakas-Kontos N G. Determination of trace perchlorate

- concentrations by anion-selective membranes and total reflection X-ray fluorescence analysis[J]. *Analytical Chemistry*, 2011, 83 (9): 3386-3391.
- [104] Levitskaia G T, Sinkov I S, Bryan A S. In situ perchlorate determination on purolite A850 ion exchange resin via Raman spectroscopy[J]. *Vibrational Spectroscopy*, 2007, 44(2): 316-323.
- [105] Nezamzadeh-Ejchieh A, Badri A. Application of surfactant modified zeolite membrane electrode towards potentiometric determination of perchlorate[J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2011, 660(1): 71-79.
- [106] Li X A, Zhou D M, Xu J J, et al. Determination of chloride, chlorate and perchlorate by PDMS microchip electrophoresis with indirect amperometric detection[J]. *Talanta*, 2008, 75(1): 157-162.
- [107] Okeke C B, Ma G Y, Cheng Q, et al. Development of a perchlorate reductase-based biosensor for real time analysis of perchlorate in water[J]. *Journal of Microbiological Methods*, 2007, 68(1): 69-75.
- [108] 王骏, 胡梅, 张卉, 等. 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.

附件一

方法验证报告

方法名称： 水质 高氯酸盐的测定

离子色谱法和高效液相色谱-质谱法

项目主编单位： 四川省生态环境监测总站

验证单位： 重庆市生态环境监测中心、北京市生态环境监测中心、江西省生态环境监测中心、四川省成都生态环境监测中心站、广东省疾病预防控制中心、生态环境部长江流域生态环境监督管理局生态环境监测与科学研究中心、四川省宜宾生态环境监测中心站、四川省绵阳生态环境监测中心站、佛山市顺德生态环境监测站、成都市污染源监测中心彭州监测站、成都市污染源监测中心锦江监测站、北京北化恒泰检测技术有限公司

项目负责人及职称： 谢永洪 高级工程师

通讯地址： 四川省成都市青羊区光华东三路 88 号 电话： 028-61502638

报告编写人及职称： 谢永洪 高级工程师

报告日期： 2025 年 02 月 28 日

依照《环境监测分析方法标准制修订技术导则》（HJ 168-2020）的要求，组织液相色谱-质谱和离子色谱法淋洗液分别为氢氧根与碳酸盐淋洗体系各 6 家有 CMA 资质的实验室进行方法验证。高效液相色谱-质谱法为 1~6 号实验室，1 为重庆市生态环境监测中心、2 为北京市生态环境监测中心、3 为江西省生态环境监测中心、4 为生态环境部长江流域生态环境监督管理局生态环境监测与科学研究中心、5 为四川省成都生态环境监测中心站、6 为四川省宜宾生态环境监测中心站。离子色谱法氢氧根淋洗体系为 7~12 号实验室，7 为重庆市生态环境监测中心、8 为北京市生态环境监测中心、9 为江西省生态环境监测中心、10 广东省疾病预防控制中心、11 为四川省成都生态环境监测中心站、12 为四川省绵阳生态环境监测中心站。碳酸盐淋洗体系为 13~18 号实验室，13 为重庆市生态环境监测中心、14 为广东省疾病预防控制中心、15 为佛山市顺德生态环境监测站、16 成都市污染源监测中心彭州监测站、17 为成都市污染源监测中心锦江监测站、18 为北京北化恒泰检测技术有限公司。

A.1 原始测试数据

A.1.1 实验室基本情况

表 A.1-1-1 参加验证的人员情况登记表（高效液相色谱-质谱法）

验证单位	验证人员	性别	年龄	验证人员职称	所学专业	参加分析 工作年限
重庆市生态环境监测中心	邹志芬	女	38 岁	高级工程师	分析化学	13 年
	谭玲	女	32 岁	工程师	化学工程	7 年
	郑璇	女	46 岁	正高级工程师	物理化学	15 年
	沈冬君	女	37 岁	工程师	分析化学	9 年
北京市生态环境监测中心	崔迪	女	28	工程师	水文地质学	2 年
	郭越	女	28	工程师	化学	3 年
	阮奕霖	男	27	工程师	化学工程	3 年
江西省生态环境监测中心	肖满成	男	34 岁	工程师	环境工程	8 年
	彭惠琛	女	31 岁	工程师	应用化学	6 年
	陈妮	女	32 岁	工程师	环境工程	9 年
生态环境部长江流域生态环境监督管理局生态环境监测与科学研究中心	陈昌顺	男	31	工程师	应用化学	8 年
	文幼成	男	37	工程师	高分子材料科学与工程	12 年
	周珂	女	29	助理工程师	园林技术	8 年
四川省成都生态环境监测中心站	周昊	男	28	助理工程师	环境工程	2 年
四川省宜宾生态环境监测中心站	吴恙	女	37	高级工程师	环境工程	14 年
	熊春莲	女	35	高级工程师	土壤学	12 年
	郭俊辉	男	30	/	环境工程	3 年

表 A.1-1-2 参加验证的人员情况登记表（离子色谱法）

验证单位	验证人员	性别	年龄	验证人员职称	所学专业	参加分析 工作年限
重庆市生态环境监测中心	乌云图雅	女	37	工程师	环境工程	9 年
	张关丽	女	42	助理工程师	应用化学	17 年
北京市生态环境监测中心	崔迪	女	28	工程师	水文地质学	2 年
	郭越	女	28	工程师	化学	3 年
	阮奕霖	男	27	工程师	化学工程	3 年
江西省生态环境监测中心	肖满成	男	34 岁	工程师	环境工程	8 年
	彭惠琛	女	31 岁	工程师	应用化学	6 年
	陈妮	女	32 岁	工程师	环境工程	9 年
广东省疾病预防控制中心	钟志雄	男	59	主任技师	环境监测，分析化学	39 年
	罗志彬	男	40	主管技师	卫生检验	16 年
四川省成都生态环境监测中心站	陆睿	男	29	工程师	化学	4 年
	周琴	女	31	工程师	无机化学	3 年
四川省绵阳生态环境监测中心站	张宇飞	男	42	高级工程师	环境工程	13 年
	杨泽浩	男	27	工程师	分析化学	6 年
佛山市顺德生态环境监测站	陈君	女	42	工程师	环境科学	18 年
成都市污染源监测中心彭州监测站	温小莉	女	40	高级工程师	环境监测	18 年
成都市污染源监测中心锦江监测站	曾颢	男	36 岁	副高级工程师	材料化学	13 年
	周杨	女	37 岁	副高级工程师	环境工程	9 年
	王玲	女	42 岁	副高级工程师	环境工程	14 年
北京北化恒泰检测技术有限公司	姜鑫	男	33	工程师	环境工程	10 年
	朱家瑜	女	25	助理工程师	环境工程	3 年

表 A.1-1-3 使用仪器情况登记表（高效液相色谱-质谱法）

验证单位	仪器名称	仪器 厂家	规格型号	仪器编号	性能状况（计量/校准状态、量程、灵敏度等）	备注
重庆市生态环境监测中心	液相色谱-质谱联用仪	AB SCIEX	Waters ACQUITY I Class PLUS/ Triple Quad 6500+	K23CHA386G/ DZ252702407	良好	—
北京市生态环境监测中心	液相色谱-三重四极杆质谱仪	安捷伦	Agilent1290-6470	1290: DEBA402984 6470: SG1803G101	良好	—
江西省生态环境监测中心	液相色谱-三重四极杆质谱仪	安捷伦	Agilent1290-6460	1290: DEBAC06065 6460: SG13087116	良好	—
生态环境部长江流域生态环境监督管理局	液相色谱-质谱联用仪	沃特世	ACQUITY H/TQ-S	J15SD1230G/W AC1504	良好	—

验证单位	仪器名称	仪器厂家	规格型号	仪器编号	性能状况（计量/校准状态、量程、灵敏度等）	备注
生态环境监测与科学研究中心						
四川省成都生态环境监测中心站	液相色谱仪	安捷伦	1290	DEBA900400/DEBAZ00965/DEBA300291	良好	—
	质谱仪	安捷伦	6460	SG16167303	良好	—
四川省宜宾生态环境监测中心站	液相色谱三重四极杆质谱仪	AB SCIEX	SCIEX Triple Quad 4500	AE4CT6100049-EB267502401	良好	—

表 A.1-1-4 使用仪器情况登记表（离子色谱法）

验证单位	仪器名称	仪器厂家	规格型号	仪器编号	性能状况（计量/校准状态、量程、灵敏度等）	备注
重庆市生态环境监测中心	离子色谱仪	赛默飞	INTEGRION HPIC	17061115	良好	氢氧根体系
	离子色谱仪	赛默飞	ICS-1100	12111543	良好	碳酸盐体系
北京市生态环境监测中心	离子色谱仪	赛默飞	ICS-5000	12071274	良好	氢氧根体系
江西省生态环境监测中心	离子色谱仪	赛默飞	ICS-1000	09080370	良好	氢氧根体系
广东省疾病预防控制中心	离子色谱仪	赛默飞	ICS-5000	04030247	良好	氢氧根体系/碳酸盐体系
四川省成都生态环境监测中心站	离子色谱仪	赛默飞	ICS-1500	05010428	良好	氢氧根体系
四川省绵阳生态环境监测中心站	离子色谱仪	盛瀚	CIC-D300	D3022S018	良好	氢氧根体系
佛山市顺德生态环境监测站	离子色谱仪	瑞士万通	940	1940000050012	良好	碳酸盐体系
成都市污染源监测中心彭州监测站	离子色谱仪	瑞士万通	930	1930200078128	良好	碳酸盐体系
成都市污染源监测中心锦江监测站	离子色谱仪	赛默飞	ICS-600	1908051	良好	碳酸盐体系
北京北化恒泰检测技术有限公司	离子色谱仪	瑞士万通	930	1930200085554	良好	碳酸盐体系

表 A.1-1-5 使用试剂及溶剂登记表（高效液相色谱-质谱法）

验证单位	试剂及溶剂名称	生产厂家、规格	纯化处理方法	备注
重庆市生态环境	甲酸铵	成都市科隆化学品有限公司，优级纯	无	

验证单位	试剂及溶剂名称	生产厂家、规格	纯化处理方法	备注
监测中心	乙腈	赛默飞 Fisher, LCMS 级 4 L/瓶	无	
	水中高氯酸盐标准溶液	编制组提供, 四川众创众睿质检技术优先公司, ZCRM1636, 1000 mg/L	无	
	高氯酸盐标准样品	编制组提供, NSI, QCI-108, 14.9 µg/L	无	
	高氯酸盐标准样品	编制组提供, 钢研纳克, NCSZ-ClO ₄ ⁻ , 20 µg/L	无	
	高氯酸盐标准样品	编制组提供, 钢研纳克, NCSZ-ClO ₄ ⁻ , 45 µg/L	无	
	高氯酸盐内标溶液	编制组提供, 北京曼哈格生物科技有限公司, 100 µg/L	无	
北京市生态环境监测中心	乙腈	赛默飞 Fisher, LCMS 级 4 L/瓶	无	
	甲酸铵	恩科化学 ACS, LCMS 级 25 g/瓶	无	
	水中高氯酸盐标准溶液	编制组提供, 四川众创众睿质检技术优先公司, ZCRM1636, 1000 mg/L	无	
	高氯酸盐标准样品	编制组提供, NSI, QCI-108, 14.9 µg/L	无	
	高氯酸盐标准样品	编制组提供, 钢研纳克, NCSZ-ClO ₄ ⁻ , 20 µg/L	无	
	高氯酸盐标准样品	编制组提供, 钢研纳克, NCSZ-ClO ₄ ⁻ , 45 µg/L	无	
	高氯酸盐内标溶液	编制组提供, 北京曼哈格生物科技有限公司, 100 µg/L	无	
江西省生态环境监测中心	乙腈	赛默飞 Fisher, LCMS 级 4 L/瓶	无	
	甲酸铵	恩科化学 ACS, LCMS 级 25 g/瓶	无	
	水中高氯酸盐标准溶液	编制组提供, 四川众创众睿质检技术优先公司, ZCRM1636, 1000 mg/L	无	
	高氯酸盐标准样品	编制组提供, NSI, QCI-108, 14.9 µg/L	无	
	高氯酸盐标准样品	编制组提供, 钢研纳克, NCSZ-ClO ₄ ⁻ , 20 µg/L	无	
	高氯酸盐标准样品	编制组提供, 钢研纳克, NCSZ-ClO ₄ ⁻ , 45 µg/L	无	
	高氯酸盐内标溶液	编制组提供, 北京曼哈格生物科技有限公司, 100 µg/L	无	
生态环境部长江流域生态环境监督管理局生态环境监测与科学研究中心	甲酸铵	Aladdin, 色谱纯	无	
	乙腈	ANPEL Laboratory Technologies, 色谱纯	无	
	水中高氯酸盐标准溶液	编制组提供, 四川众创众睿质检技术优先公司, ZCRM1636, 1000 mg/L	无	
	高氯酸盐标准样品	编制组提供, NSI, QCI-108, 14.9 µg/L	无	
	高氯酸盐标准样品	编制组提供, 钢研纳克, NCSZ-ClO ₄ ⁻ , 20 µg/L	无	
	高氯酸盐标准样品	编制组提供, 钢研纳克, NCSZ-ClO ₄ ⁻ , 45 µg/L	无	
	高氯酸盐内标溶液	编制组提供, 北京曼哈格生物	无	

验证单位	试剂及溶剂名称	生产厂家、规格	纯化处理方法	备注
		科技有限公司, 100 µg/L		
四川省成都生态环境监测中心站	乙腈	赛默飞 Fisher, LCMS 级 4 L/瓶	无	
	甲酸铵	Fluka, LCMS 级 200 g/瓶	无	
	水中高氯酸盐标准溶液	编制组提供, 四川众创众睿质检技术优先公司, ZCRM1636, 1000 mg/L	无	
	高氯酸盐标准样品	编制组提供, NSI, QCI-108, 14.9 µg/L	无	
	高氯酸盐标准样品	编制组提供, 钢研纳克, NCSZ-ClO ₄ ⁻ , 20 µg/L	无	
	高氯酸盐标准样品	编制组提供, 钢研纳克, NCSZ-ClO ₄ ⁻ , 45 µg/L	无	
	高氯酸盐内标溶液	编制组提供, 北京曼哈格生物科技有限公司, 100 µg/L	无	
四川省宜宾生态环境监测中心站	乙腈	赛默飞 Fisher, LCMS 级 4 L/瓶	无	
	甲酸铵	恩科化学 ACS, LCMS 级 25 g/瓶	无	
	水中高氯酸盐标准溶液	编制组提供, 四川众创众睿质检技术优先公司, ZCRM1636, 1000 mg/L	无	
	高氯酸盐标准样品	编制组提供, NSI, QCI-108, 14.9 µg/L	无	
	高氯酸盐标准样品	编制组提供, 钢研纳克, NCSZ-ClO ₄ ⁻ , 20 µg/L	无	
	高氯酸盐标准样品	编制组提供, 钢研纳克, NCSZ-ClO ₄ ⁻ , 45 µg/L	无	
	高氯酸盐内标溶液	编制组提供, 北京曼哈格生物科技有限公司, 100 µg/L	无	

表 A.1-1-6 使用试剂及溶剂登记表（离子色谱法）

验证单位	试剂及溶剂名称	生产厂家、规格	纯化处理方法	备注
重庆市生态环境监测中心	水中高氯酸盐标准溶液	编制组提供, 四川众创众睿质检技术优先公司, ZCRM1636, 1000 mg/L	无	
	高氯酸盐标准样品	编制组提供, NSI, QCI-108, 14.9 µg/L	无	
	高氯酸盐标准样品	编制组提供, 钢研纳克, NCSZ-ClO ₄ ⁻ , 20 µg/L	无	
	高氯酸盐标准样品	编制组提供, 钢研纳克, NCSZ-ClO ₄ ⁻ , 45 µg/L	无	
	无水碳酸钠	成都市科隆化学制品有限公司, GR	无	
	碳酸氢钠	成都市科隆化学制品有限公司, GR	无	
北京市生态环境监测中心	水中高氯酸盐标准溶液	编制组提供, 四川众创众睿质检技术优先公司, ZCRM1636, 1000 mg/L	无	
	高氯酸盐标准样品	编制组提供, NSI, QCI-108, 14.9 µg/L	无	
	高氯酸盐标准样品	编制组提供, 钢研纳克, NCSZ-ClO ₄ ⁻ , 20 µg/L	无	
	高氯酸盐标准样品	编制组提供, 钢研纳克, NCSZ-ClO ₄ ⁻ , 45 µg/L	无	

验证单位	试剂及溶剂名称	生产厂家、规格	纯化处理方法	备注
江西省生态环境监测中心	水中高氯酸盐标准溶液	编制组提供, 四川众创众睿质检技术优先公司, ZCRM1636, 1000 mg/L	无	
	高氯酸盐标准样品	编制组提供, NSI, QCI-108, 14.9 µg/L	无	
	高氯酸盐标准样品	编制组提供, 钢研纳克, NCSZ-ClO ₄ ⁻ , 20 µg/L	无	
	高氯酸盐标准样品	编制组提供, 钢研纳克, NCSZ-ClO ₄ ⁻ , 45 µg/L	无	
广东省疾病预防控制中心	水中高氯酸盐标准溶液	编制组提供, 四川众创众睿质检技术优先公司, ZCRM1636, 1000 mg/L	无	
	高氯酸盐标准样品	编制组提供, NSI, QCI-108, 14.9 µg/L	无	
	高氯酸盐标准样品	编制组提供, 钢研纳克, NCSZ-ClO ₄ ⁻ , 20 µg/L	无	
	高氯酸盐标准样品	编制组提供, 钢研纳克, NCSZ-ClO ₄ ⁻ , 45 µg/L	无	
	无水碳酸钠	科密欧, 优级纯	无	
	碳酸氢钠	科密欧, 优级纯	无	
四川省成都生态环境监测中心站	水中高氯酸盐标准溶液	编制组提供, 四川众创众睿质检技术优先公司, ZCRM1636, 1000 mg/L	无	
	高氯酸盐标准样品	编制组提供, NSI, QCI-108, 14.9 µg/L	无	
	高氯酸盐标准样品	编制组提供, 钢研纳克, NCSZ-ClO ₄ ⁻ , 20 µg/L	无	
	高氯酸盐标准样品	编制组提供, 钢研纳克, NCSZ-ClO ₄ ⁻ , 45 µg/L	无	
四川省绵阳生态环境监测中心站	水中高氯酸盐标准溶液	编制组提供, 四川众创众睿质检技术优先公司, ZCRM1636, 1000 mg/L	无	
	高氯酸盐标准样品	编制组提供, NSI, QCI-108, 14.9 µg/L	无	
	高氯酸盐标准样品	编制组提供, 钢研纳克, NCSZ-ClO ₄ ⁻ , 20 µg/L	无	
	高氯酸盐标准样品	编制组提供, 钢研纳克, NCSZ-ClO ₄ ⁻ , 45 µg/L	无	
佛山市顺德生态环境监测站	无水碳酸钠	科密欧, 优级纯	无	
	碳酸氢钠	科密欧, 优级纯	无	
	水中高氯酸盐标准溶液	编制组提供, 四川众创众睿质检技术优先公司, ZCRM1636, 1000 mg/L	无	
	高氯酸盐标准样品	编制组提供, NSI, QCI-108, 14.9 µg/L	无	
	高氯酸盐标准样品	编制组提供, 钢研纳克, NCSZ-ClO ₄ ⁻ , 20 µg/L	无	
	高氯酸盐标准样品	编制组提供, 钢研纳克, NCSZ-ClO ₄ ⁻ , 45 µg/L	无	
成都市污染源监测中心彭州监测站	无水碳酸钠	SIGMA ALDRICH, 优级纯	无	
	碳酸氢钠	SIGMA ALDRICH, 优级纯	无	
	水中高氯酸盐标准溶液	编制组提供, 四川众创众睿质检技术优先公司, ZCRM1636, 1000 mg/L	无	
	高氯酸盐标准样品	编制组提供, NSI, QCI-108, 14.9 µg/L	无	

验证单位	试剂及溶剂名称	生产厂家、规格	纯化处理方法	备注
	高氯酸盐标准样品	编制组提供, 钢研纳克, NCSZ-ClO ₄ ⁻ , 20 µg/L	无	
	高氯酸盐标准样品	编制组提供, 钢研纳克, NCSZ-ClO ₄ ⁻ , 45 µg/L	无	
成都市污染源监测中心锦江监测站	水中高氯酸盐标准溶液	编制组提供, 四川众创众睿质检技术优先公司, ZCRM1636, 1000 mg/L	无	
	高氯酸盐标准样品	编制组提供, NSI, QCI-108, 14.9 µg/L	无	
	高氯酸盐标准样品	编制组提供, 钢研纳克, NCSZ-ClO ₄ ⁻ , 20 µg/L	无	
	高氯酸盐标准样品	编制组提供, 钢研纳克, NCSZ-ClO ₄ ⁻ , 45 µg/L	无	
	无水碳酸钠	天津市光复科技发展有限公司, 优级纯	无	
	无水碳酸氢钠	天津市光复科技发展有限公司, 优级纯	无	
北京北化恒泰检测技术有限公司	水中高氯酸盐标准溶液	编制组提供, 四川众创众睿质检技术优先公司, ZCRM1636, 1000 mg/L	无	
	高氯酸盐标准样品	编制组提供, NSI, QCI-108, 14.9 µg/L	无	
	高氯酸盐标准样品	编制组提供, 钢研纳克, NCSZ-ClO ₄ ⁻ , 20 µg/L	无	
	高氯酸盐标准样品	编制组提供, 钢研纳克, NCSZ-ClO ₄ ⁻ , 45 µg/L	无	
	无水碳酸钠	默克, 优级纯	无	
	无水碳酸氢钠	默克, 优级纯	无	

A.1.2 标准曲线

表 A.1-2-1 高氯酸盐标准曲线（高效液相色谱-质谱法）

验证单位：重庆市生态环境监测中心 测试日期：2024 年 11 月 5-6 日

分析编号	1	2	3	4	5	6	7
目标化合物与内标浓度比值	0.10	0.25	0.50	1.00	2.50	5.00	10.0
目标化合物与内标峰面积比值	0.14	0.36	0.70	1.37	3.38	7.04	14.67
回归方程和相关系数	$y=1.433x-0.0100$ $r=0.9995$						

表 A.1-2-2 高氯酸盐标准曲线（高效液相色谱-质谱法）

验证单位：北京市生态环境监测中心 测试日期：2024 年 12 月 6-11 日

分析编号	1	2	3	4	5	6	7
目标化合物与内标浓度比值	0.10	0.25	0.50	1.00	2.50	5.00	10.0
目标化合物与内标峰面积比值	0.1982	0.4615	0.8994	1.7124	4.6199	9.6358	19.2110
回归方程和相关系数	$y=1.9294x-0.0850$ $r=0.9998$						

表 A.1-2-3 高氯酸盐标准曲线（高效液相色谱-质谱法）

验证单位：江西省生态环境监测中心 测试日期：2023 年 11 月 28-30 日

分析编号	1	2	3	4	5	6	7
目标化合物与内标浓度比值	0.10	0.25	0.50	1.00	2.50	5.00	10.0
目标化合物与内标峰面积比值	0.0886	0.1918	0.4440	0.7884	1.9858	3.9409	7.8875
回归方程和相关系数	$y=0.7871x+0.0139$ $r=0.9999$						

表 A.1-2-4 高氯酸盐标准曲线（高效液相色谱-质谱法）

验证单位：生态环境部长江流域生态环境监督管理局生态环境监测与科学研究中心

测试日期：2024 年 12 月 30 日-2025 年 1 月 10 日

分析编号	1	2	3	4	5	6	7
浓度（ $\mu\text{g/L}$ ）	0.20	0.50	1.00	2.00	5.00	10.0	20.0
高氯酸盐响应值/内标物响应值*内标物浓度（ $\mu\text{g/L}$ ）	0.18	0.39	0.75	1.64	3.86	7.93	16.89
回归方程和相关系数	$y=0.8383x-0.1003$ $r=0.999$						

表 A.1-2-5 高氯酸盐标准曲线（高效液相色谱-质谱法）

验证单位：四川省成都生态环境监测中心站 测试日期：2024 年 11 月 12-15 日

分析编号	1	2	3	4	5	6	7
浓度（ $\mu\text{g/L}$ ）	0.20	0.50	1.00	2.00	5.00	10.0	20.0
高氯酸盐响应值/内标物响应值*内标物浓度（ $\mu\text{g/L}$ ）	0.3196	0.9020	1.8066	3.5096	8.9088	18.7023	37.2562
回归方程和相关系数	$y=1.8594x$ $r=0.9999$						

表 A.1-2-6 高氯酸盐标准曲线（高效液相色谱-质谱法）

验证单位：四川省宜宾生态环境监测中心站 测试日期：2024 年 12 月 2-3 日

分析编号	1	2	3	4	5	6	7
目标化合物与内标浓度比值	0.10	0.25	0.50	1.00	2.50	5.00	10.0
目标化合物与内标峰面积比值	0.18	0.37	0.66	1.31	3.03	5.86	11.9
回归方程和相关系数	$y=1.1784x+0.0726$ $r=0.9999$						

表 A.1-2-7 高氯酸盐标准曲线（离子色谱法-氢氧根淋洗体系）

验证单位：重庆市生态环境监测中 测试日期：2024 年 11 月 1 日

分析编号	1	2	3	4	5	6	7	8
浓度（ $\mu\text{g/L}$ ）	0.0	2.0	5.0	10.0	20.0	50.0	100	200
峰面积（ $\mu\text{S}\cdot\text{min}$ ）	0	0.0033	0.0107	0.0245	0.0507	0.1297	0.2628	0.5308
回归方程和相关系数	$y=0.00266x-0.0021$ $r=0.9999$							

表 A.1-2-8 高氯酸盐标准曲线（离子色谱法-氢氧根淋洗体系）

验证单位：北京市生态环境监测中心 测试日期：2024 年 11 月 10 日-11 月 27 日

分析编号	1	2	3	4	5	6	7	8
浓度（ $\mu\text{g/L}$ ）	0.0	2.0	5.0	10.0	20.0	50.0	100	200

峰面积 (μS*min)	0.0004	0.0033	0.0085	0.0181	0.037	0.0939	0.1902	0.3904
回归方程和相关系数	$y = 0.0019x - 0.0016$ $r = 0.9998$							

表 A.1-2-9 高氯酸盐标准曲线（离子色谱法-氢氧根淋洗体系）

验证单位：江西省生态环境监测中心 测试日期：2024 年 10 月 31 日-11 月 14 日

分析编号	1	2	3	4	5	6	7	8
浓度 (μg/L)	0.0	2.0	5.0	10.0	20.0	50.0	100	200
峰面积 (μS*min)	0	0.0055	0.0138	0.0221	0.0466	0.1182	0.2491	0.5250
回归方程和相关系数	$y = 0.0026x - 0.0038$ $r = 0.9998$							

表 A.1-2-10 高氯酸盐标准曲线（离子色谱法-氢氧根淋洗体系）

验证单位：广东省疾病预防控制中心 测试日期：2024 年 10 月 25 日

分析编号	1	2	3	4	5	6	7	8
浓度 (μg/L)	0.0	2.0	5.0	10.0	20.0	50.0	100	200
峰面积 (μS*min)	0	0.0046	0.0118	0.0237	0.0482	0.1244	0.2571	0.5478
回归方程和相关系数	$y = 0.0024x - 0.0004$ $r = 0.9999$							

表 A.1-2-11 高氯酸盐标准曲线（离子色谱法-氢氧根淋洗体系）

验证单位：四川省成都生态环境监测中心站 测试日期：2024 年 11 月 14 日

分析编号	1	2	3	4	5	6	7	8
浓度 (μg/L)	0.0	2.0	5.0	10.0	20.0	50.0	100	200
峰面积 (μS*min)	0	0.0034	0.0078	0.0150	0.0297	0.0769	0.1565	0.3062
回归方程和相关系数	$y = 0.0015x$ $r = 0.9995$							

表 A.1-2-12 高氯酸盐标准曲线（离子色谱法-氢氧根淋洗体系）

验证单位：四川省绵阳生态环境监测中心站 测试日期：2024 年 11 月 2 日

分析编号	1	2	3	4	5	6	7	8
浓度 (μg/L)	0.0	2.0	5.0	10.0	20.0	50.0	100	200
峰面积 (μS*min)	0	0.0030	0.0103	0.0181	0.0353	0.0929	0.2039	0.3948
回归方程和相关系数	$y = 0.0020x - 0.0018$ $r = 0.9996$							

表 A.1-2-13 高氯酸盐标准曲线（离子色谱法-碳酸盐淋洗体系）

验证单位：重庆市生态环境监测中心 测试日期：2024 年 11 月 28 日

分析编号	1	2	3	4	5	6	7	8
浓度 (μg/L)	0.0	2.0	5.0	10.0	20.0	50.0	100	200
峰面积 (μS*min)	0	0.0038	0.0102	0.0204	0.0405	0.1030	0.2064	0.4209
回归方程和相关系数	$y = 0.0021x - 0.0010$ $r = 0.9999$							

表 A.1-2-14 高氯酸盐标准曲线（离子色谱法-碳酸盐淋洗体系）

验证单位：广东省疾病预防控制中心 测试日期：2024 年 10 月 25 日

分析编号	1	2	3	4	5	6	7	8
浓度 (μg/L)	0.0	2.0	5.0	10.0	20.0	50.0	100	200
峰面积 (μS*min)	0	0.0044	0.0098	0.0225	0.0415	0.1062	0.2136	0.4253
回归方程和相关系数	$y=0.0021x-0.0001$ $r=0.9999$							

表 A.1-2-15 高氯酸盐标准曲线（离子色谱法-碳酸盐淋洗体系）

验证单位：佛山市顺德生态环境监测站 测试日期：2024 年 11 月 6 日

分析编号	1	2	3	4	5	6	7	8
浓度 (μg/L)	0.0	2.0	5.0	10.0	20.0	50.0	100	200
峰面积 (μS*min)	0	0.0032	0.0081	0.0175	0.0344	0.0882	0.1845	0.3632
回归方程和相关系数	$y=0.0018x-0.0009$ $r=0.9999$							

表 A.1-2-16 高氯酸盐标准曲线（离子色谱法-碳酸盐淋洗体系）

验证单位：成都市污染源监测中心彭州监测站 测试日期：2024 年 11 月 4 日

分析编号	1	2	3	4	5	6	7	8
浓度 (μg/L)	0.0	2.0	5.0	10.0	20.0	50.0	100	200
峰面积 (μS*min)	0	0.004	0.010	0.020	0.042	0.101	0.220	0.429
回归方程和相关系数	$y=0.0022x+0.001$ $r=0.9997$							

表 A.1-2-17 高氯酸盐标准曲线（离子色谱法-碳酸盐淋洗体系）

验证单位：成都市污染源监测中心锦江监测站 测试日期：2024 年 12 月 17-25 日

分析编号	1	2	3	4	5	6	7	8
浓度 (μg/L)	0.0	2.0	5.0	10.0	20.0	50.0	100	200
峰面积 (μS*min)	0	0.0037	0.0103	0.0273	0.0419	0.1168	0.2278	0.4645
回归方程和相关系数	$y=0.0023x-0.0006$ $r=0.9998$							

表 A.1-2-18 高氯酸盐标准曲线（离子色谱法-碳酸盐淋洗体系）

验证单位：北京北化恒泰检测技术有限公司 测试日期：2025 年 2 月 19 日

分析编号	1	2	3	4	5	6	7	8
浓度 (μg/L)	0.0	2.0	5.0	10.0	20.0	50.0	100	200
峰面积 (μS*min)	0	0.003	0.009	0.018	0.037	0.096	0.204	0.434
回归方程和相关系数	$y=0.00217x-0.00547$ $r=0.9994$							

A.1.3 方法检出限、测定下限测试数据

各验证实验室按照样品分析的全部步骤,对浓度值为估计方法检出限值3~5倍的空白加标样品进行7次平行测定,计算方法的检出限和测定下限。

表 A.1-3-1 方法检出限、测定下限测试数据表（高效液相色谱-质谱法）

验证单位：重庆市生态环境监测中心 测试日期：2024 年 11 月 5-6 日

平行样品编号	试样	备注
--------	----	----

测定结果 ($\mu\text{g/L}$)	1	0.193	/
	2	0.208	/
	3	0.203	/
	4	0.216	/
	5	0.180	/
	6	0.212	/
	7	0.205	/
平均值 \bar{x}_i ($\mu\text{g/L}$)		0.202	/
标准偏差 S ($\mu\text{g/L}$)		0.012	/
t 值		3.143	/
方法检出限 ($\mu\text{g/L}$)		0.04	/
测定下限 ($\mu\text{g/L}$)		0.16	/

表 A.1-3-2 方法检出限、测定下限测试数据表（高效液相色谱-质谱法）

验证单位：北京市生态环境监测中心 测试日期：2024 年 12 月 6-11 日

平行样品编号		试样	备注
测定结果 ($\mu\text{g/L}$)	1	0.075	/
	2	0.074	/
	3	0.066	/
	4	0.080	/
	5	0.070	/
	6	0.079	/
	7	0.068	/
平均值 \bar{x}_i ($\mu\text{g/L}$)		0.073	/
标准偏差 S ($\mu\text{g/L}$)		0.0054	/
t 值		3.143	/
方法检出限 ($\mu\text{g/L}$)		0.02	/
测定下限 ($\mu\text{g/L}$)		0.08	/

表 A.1-3-3 方法检出限、测定下限测试数据表（高效液相色谱-质谱法）

验证单位：江西省生态环境监测中心 测试日期：2024 年 11 月 28-30 日

平行样品编号		试样	备注
测定结果 ($\mu\text{g/L}$)	1	0.199	/
	2	0.177	/
	3	0.167	/
	4	0.181	/
	5	0.163	/
	6	0.153	/
	7	0.183	/
平均值 \bar{x}_i ($\mu\text{g/L}$)		0.175	/
标准偏差 S ($\mu\text{g/L}$)		0.015	/

t 值	3.143	/
方法检出限 ($\mu\text{g/L}$)	0.05	/
测定下限 ($\mu\text{g/L}$)	0.20	/

表 A.1-3-4 方法检出限、测定下限测试数据表（高效液相色谱-质谱法）

验证单位：生态环境部长江流域生态环境监督管理局生态环境监测与科学研究中心

测试日期：2024 年 12 月 30 日-2025 年 1 月 10 日

平行样品编号		试样	备注
测定结果 ($\mu\text{g/L}$)	1	0.22	/
	2	0.22	/
	3	0.22	/
	4	0.23	/
	5	0.25	/
	6	0.25	/
	7	0.23	/
平均值 \bar{x}_i ($\mu\text{g/L}$)		0.23	/
标准偏差 S ($\mu\text{g/L}$)		0.013	/
t 值		3.143	/
方法检出限 ($\mu\text{g/L}$)		0.05	/
测定下限 ($\mu\text{g/L}$)		0.20	/

表 A.1-3-5 方法检出限、测定下限测试数据表（高效液相色谱-质谱法）

验证单位：四川省成都生态环境监测中心站 测试日期：2024 年 11 月 12-15 日

平行样品编号		试样	备注
测定结果 ($\mu\text{g/L}$)	1	0.184	/
	2	0.161	/
	3	0.158	/
	4	0.144	/
	5	0.170	/
	6	0.172	/
	7	0.158	/
平均值 \bar{x}_i ($\mu\text{g/L}$)		0.164	/
标准偏差 S ($\mu\text{g/L}$)		0.013	/
t 值		3.143	/
方法检出限 ($\mu\text{g/L}$)		0.05	/
测定下限 ($\mu\text{g/L}$)		0.20	/

表 A.1-3-6 方法检出限、测定下限测试数据表（高效液相色谱-质谱法）

验证单位：四川省宜宾生态环境监测中心站 测试日期：2024 年 12 月 2-3 日

平行样品编号	试样	备注
--------	----	----

测定结果 ($\mu\text{g/L}$)	1	0.235	/
	2	0.202	/
	3	0.221	/
	4	0.216	/
	5	0.210	/
	6	0.245	/
	7	0.228	/
平均值 \bar{x}_i ($\mu\text{g/L}$)		0.222	/
标准偏差 S ($\mu\text{g/L}$)		0.015	/
t 值		3.143	/
方法检出限 ($\mu\text{g/L}$)		0.05	/
测定下限 ($\mu\text{g/L}$)		0.20	/

表 A.1-3-7 方法检出限、测定下限测试数据表（离子色谱法-氢氧根淋洗体系）

验证单位： 重庆市生态环境监测中心 测试日期： 2024 年 11 月 1 日

平行样品编号		试样	备注
测定结果 ($\mu\text{g/L}$)	1	2.11	/
	2	2.18	/
	3	2.12	/
	4	2.08	/
	5	2.37	/
	6	2.07	/
	7	1.94	/
平均值 \bar{x}_i ($\mu\text{g/L}$)		2.12	/
标准偏差 S ($\mu\text{g/L}$)		0.13	/
t 值		3.143	/
方法检出限 ($\mu\text{g/L}$)		0.5	/
测定下限 ($\mu\text{g/L}$)		2.0	/

表 A.1-3-8 方法检出限、测定下限测试数据表（离子色谱法-氢氧根淋洗体系）

验证单位： 北京市生态环境监测中心 测试日期： 2024 年 11 月 10 日-11 月 27 日

平行样品编号		试样	备注
测定结果 ($\mu\text{g/L}$)	1	1.82	/
	2	2.01	/
	3	1.75	/
	4	1.86	/
	5	1.61	/
	6	1.87	/
	7	1.72	/
平均值 \bar{x}_i ($\mu\text{g/L}$)		1.81	/
标准偏差 S ($\mu\text{g/L}$)		0.13	/

t 值	3.143	/
方法检出限 ($\mu\text{g/L}$)	0.5	/
测定下限 ($\mu\text{g/L}$)	2.0	/

表 A.1-3-9 方法检出限、测定下限测试数据表（离子色谱法-氢氧根淋洗体系）

验证单位：江西省生态环境监测中心 测试日期：2024 年 10 月 31 日-11 月 14 日

平行样品编号		试样	备注
测定结果 ($\mu\text{g/L}$)	1	2.15	/
	2	2.03	/
	3	1.87	/
	4	2.02	/
	5	1.78	/
	6	1.85	/
	7	1.92	/
平均值 \bar{x}_i ($\mu\text{g/L}$)		1.95	/
标准偏差 S ($\mu\text{g/L}$)		0.13	/
t 值		3.143	/
方法检出限 ($\mu\text{g/L}$)		0.5	/
测定下限 ($\mu\text{g/L}$)		2.0	/

表 A.1-3-10 方法检出限、测定下限测试数据表（离子色谱法-氢氧根淋洗体系）

验证单位：广东省疾病预防控制中心 测试日期：2024 年 10 月 25 日

平行样品编号		试样	备注
测定结果 ($\mu\text{g/L}$)	1	2.14	/
	2	2.05	/
	3	1.95	/
	4	2.16	/
	5	2.06	/
	6	2.09	/
	7	2.08	/
平均值 \bar{x}_i ($\mu\text{g/L}$)		2.08	/
标准偏差 S ($\mu\text{g/L}$)		0.069	/
t 值		3.143	/
方法检出限 ($\mu\text{g/L}$)		0.3	/
测定下限 ($\mu\text{g/L}$)		1.2	/

表 A.1-3-11 方法检出限、测定下限测试数据表（离子色谱法-氢氧根淋洗体系）

验证单位：四川省成都生态环境监测中心站 测试日期：2024 年 11 月 14-16 日

平行样品编号		试样	备注
测定结果	1	1.11	/

(μg/L)	2	1.06	/
	3	0.992	/
	4	1.20	/
	5	1.05	/
	6	0.968	/
	7	1.01	/
平均值 \bar{x}_i (μg/L)		1.06	/
标准偏差 S (μg/L)		0.079	/
t 值		3.143	/
方法检出限 (μg/L)		0.3	/
测定下限 (μg/L)		1.2	/

表 A.1-3-12 方法检出限、测定下限测试数据表（离子色谱法-氢氧根淋洗体系）

验证单位：四川省绵阳生态环境监测中心站 测试日期：2024 年 11 月 3 日

平行样品编号		试样	备注
测定结果 (μg/L)	1	2.03	/
	2	1.84	/
	3	2.01	/
	4	1.87	/
	5	2.19	/
	6	2.18	/
	7	2.02	/
平均值 \bar{x}_i (μg/L)		2.02	/
标准偏差 S (μg/L)		0.14	/
t 值		3.143	/
方法检出限 (μg/L)		0.5	/
测定下限 (μg/L)		2.0	/

表 A.1-3-13 方法检出限、测定下限测试数据表（离子色谱法-碳酸盐淋洗体系）

验证单位：重庆市生态环境监测中心 测试日期：2024 年 11 月 28 日

平行样品编号		试样	备注
测定结果 (μg/L)	1	2.11	/
	2	2.06	/
	3	2.02	/
	4	1.99	/
	5	1.86	/
	6	2.19	/
	7	1.81	/

平均值 \bar{x}_i (μg/L)	2.01	/
标准偏差 S (μg/L)	0.13	/
t 值	3.143	/
方法检出限 (μg/L)	0.5	/
测定下限 (μg/L)	2.0	/

表 A.1-3-14 方法检出限、测定下限测试数据表（离子色谱法-碳酸盐淋洗体系）

验证单位： 广东省疾病预防控制中心 测试日期： 2024 年 10 月 25 日

平行样品编号		试样	备注
测定结果 (μg/L)	1	1.81	/
	2	1.95	/
	3	1.94	/
	4	2.08	/
	5	2.09	/
	6	2.07	/
	7	2.16	/
平均值 \bar{x}_i (μg/L)		2.01	/
标准偏差 S (μg/L)		0.12	/
t 值		3.143	/
方法检出限 (μg/L)		0.4	/
测定下限 (μg/L)		1.6	/

表 A.1-3-15 方法检出限、测定下限测试数据表（离子色谱法-碳酸盐淋洗体系）

验证单位： 佛山市顺德生态环境监测站 测试日期： 2024 年 11 月 6 日

平行样品编号		试样	备注
测定结果 (μg/L)	1	2.12	/
	2	2.15	/
	3	2.05	/
	4	2.02	/
	5	2.10	/
	6	2.06	/
	7	2.04	/
平均值 \bar{x}_i (μg/L)		2.08	/
标准偏差 S (μg/L)		0.047	/
t 值		3.143	/
方法检出限 (μg/L)		0.2	/
测定下限 (μg/L)		0.8	/

表 A.1-3-16 方法检出限、测定下限测试数据表（离子色谱法-碳酸盐淋洗体系）

验证单位： 成都市污染源监测中心彭州监测站 测试日期： 2024 年 11 月 4-6 日

平行样品编号		试样	备注
测定结果 ($\mu\text{g/L}$)	1	1.96	/
	2	2.08	/
	3	2.01	/
	4	2.02	/
	5	2.04	/
	6	2.03	/
	7	2.03	/
平均值 \bar{x}_i ($\mu\text{g/L}$)		2.02	/
标准偏差 S ($\mu\text{g/L}$)		0.036	/
t 值		3.143	/
方法检出限 ($\mu\text{g/L}$)		0.2	/
测定下限 ($\mu\text{g/L}$)		0.8	/

表 A.1-3-17 方法检出限、测定下限测试数据表（离子色谱法-碳酸盐淋洗体系）

验证单位：成都市污染源监测中心锦江监测站 测试日期：2024 年 12 月 17-25 日

平行样品编号		试样	备注
测定结果 ($\mu\text{g/L}$)	1	1.89	/
	2	1.82	/
	3	1.98	/
	4	2.03	/
	5	2.06	/
	6	1.87	/
	7	2.14	/
平均值 \bar{x}_i ($\mu\text{g/L}$)		1.97	/
标准偏差 S ($\mu\text{g/L}$)		0.12	/
t 值		3.143	/
方法检出限 ($\mu\text{g/L}$)		0.4	/
测定下限 ($\mu\text{g/L}$)		1.6	/

表 A.1-3-18 方法检出限、测定下限测试数据表（离子色谱法-碳酸盐淋洗体系）

验证单位：北京北化恒泰检测技术有限公司 测试日期：2025 年 2 月 19 日

平行样品编号		试样	备注
测定结果 ($\mu\text{g/L}$)	1	2.25	/
	2	1.89	/
	3	2.21	/
	4	2.29	/
	5	2.10	/
	6	1.99	/
	7	2.05	/

平均值 \bar{x}_i (μg/L)	2.11	/
标准偏差 S (μg/L)	0.15	/
t 值	3.143	/
方法检出限 (μg/L)	0.5	/
测定下限 (μg/L)	2.0	/

A.1.4 方法准确度测试数据

A.1.4.1 高效液相色谱-质谱方法准确度测试数据

A.1.4.1.1 标准溶液

各验证实验室采用 0.20 μg/L、2.00 μg/L 和 18.0 μg/L 的 3 个不同浓度的统一标准溶液，按全程序每个样品平行测定 6 次，分别计算各浓度样品测定的平均值、标准偏差、相对标准偏差和相对误差等参数。

表 A.1-4-1-1 高效液相色谱-质谱法准确度测试数据（标准溶液）

验证单位： 重庆市生态环境监测中心 测试日期： 2024 年 11 月 5-6 日

序号		配制标准溶液			备注
		浓度 1 (0.20 μg/L)	浓度 2 (2.00 μg/L)	浓度 3 (18.0 μg/L)	
测定结果 (μg/L)	1	0.19	1.91	17.9	/
	2	0.21	1.95	18.2	/
	3	0.20	1.98	17.7	/
	4	0.22	2.32	17.8	/
	5	0.18	1.95	17.3	/
	6	0.21	1.92	17.0	/
平均值 \bar{x}_i (μg/L)		0.20	2.00	17.6	/
标准偏差 S (μg/L)		0.015	0.16	0.43	/
相对标准偏差 RSD (%)		7.5	8.0	2.4	/
标准样品浓度 (μg/L)		0.20	2.00	18.0	/
相对误差 RE (%)		0.0	0.0	-2.2	/

A.1-4-1-2 高效液相色谱-质谱法准确度测试数据（标准溶液）

验证单位： 北京市生态环境监测中心 测试日期： 2024 年 12 月 6-11 日

序号		配制标准溶液			备注
		浓度 1 (0.20 μg/L)	浓度 2 (2.00 μg/L)	浓度 3 (18.0 μg/L)	
测定结果 (μg/L)	1	0.22	1.85	18.5	/
	2	0.21	1.86	18.2	/
	3	0.21	1.83	18.4	/
	4	0.23	1.86	18.3	/
	5	0.23	1.82	18.5	/

	6	0.19	1.81	18.7	/
平均值 \bar{x}_i (μg/L)		0.22	1.84	18.4	/
标准偏差 S (μg/L)		0.015	0.021	0.18	/
相对标准偏差 RSD (%)		6.8	1.1	0.98	/
标准溶液浓度 (μg/L)		0.20	2.00	18.0	/
相对误差 RE (%)		10	-8.0	2.2	/

表 A.1-4-1-3 高效液相色谱-质谱法准确度测试数据（标准溶液）

验证单位：江西省生态环境监测中心 测试日期：2024 年 11 月 28-30 日

序号		配制标准溶液			备注
		浓度 1 (0.20 μg/L)	浓度 2 (2.00 μg/L)	浓度 3 (18.0 μg/L)	
测定结果 (μg/L)	1	0.19	1.97	18.4	/
	2	0.20	1.80	18.9	/
	3	0.17	1.93	18.7	/
	4	0.17	1.92	18.1	/
	5	0.19	1.90	18.6	/
	6	0.17	1.95	17.6	/
平均值 \bar{x}_i (μg/L)		0.18	1.91	18.4	/
标准偏差 S (μg/L)		0.013	0.060	0.47	/
相对标准偏差 RSD (%)		7.2	3.1	2.6	/
标准溶液浓度 (μg/L)		0.20	2.00	18.0	/
相对误差 RE (%)		-10	-4.5	2.2	/

表 A.1-4-1-4 高效液相色谱-质谱法准确度测试数据（标准溶液）

验证单位：生态环境部长江流域生态环境监督管理局生态环境监测与科学研究中心

测试日期：2024 年 12 月 30 日-2025 年 1 月 10 日

序号		配制标准溶液			备注
		浓度 1 (0.20 μg/L)	浓度 2 (2.00 μg/L)	浓度 3 (18.0 μg/L)	
测定结果 (μg/L)	1	0.22	1.78	18.0	/
	2	0.22	1.93	18.7	/
	3	0.22	1.90	18.5	/
	4	0.23	1.83	18.4	/
	5	0.25	1.91	18.2	/
	6	0.25	1.96	18.6	/
平均值 \bar{x}_i (μg/L)		0.23	1.88	18.4	/
标准偏差 S (μg/L)		0.015	0.067	0.26	/
相对标准偏差 RSD (%)		6.5	3.6	1.4	/
标准溶液浓度 (μg/L)		0.20	2.00	18.0	/
相对误差 RE (%)		15	-6.0	2.2	/

表 A.1-4-1-5 高效液相色谱-质谱法准确度测试数据（标准溶液）

验证单位： 四川省成都生态环境监测中心站 测试日期： 2024 年 11 月 12-15 日

序号		配制标准溶液			备注
		浓度 1（0.20 μg/L）	浓度 2（2.00 μg/L）	浓度 3（18.0 μg/L）	
测定结果 （μg/L）	1	0.19	1.92	18.6	/
	2	0.20	1.87	18.9	/
	3	0.21	1.95	18.8	/
	4	0.21	1.86	18.7	/
	5	0.21	1.95	18.7	/
	6	0.21	1.94	18.4	/
平均值 \bar{x}_i （μg/L）		0.20	1.92	18.7	/
标准偏差 S（μg/L）		0.0084	0.040	0.17	/
相对标准偏差 RSD（%）		4.2	2.1	0.91	/
标准溶液浓度（μg/L）		0.20	2.00	18.0	/
相对误差 RE（%）		0.0	-4.0	3.9	/

表 A.1-4-1-6 高效液相色谱-质谱法准确度测试数据（标准溶液）

验证单位： 四川省宜宾生态环境监测中心站 测试日期： 2024 年 12 月 2-3 日

序号		配制标准溶液			备注
		浓度 1（0.20 μg/L）	浓度 2（2.00 μg/L）	浓度 3（18.0 μg/L）	
测定结果 （μg/L）	1	0.24	2.05	16.2	/
	2	0.20	1.96	16.4	/
	3	0.22	2.09	17.8	/
	4	0.22	1.97	18.1	/
	5	0.21	2.00	17.7	/
	6	0.25	2.02	16.5	/
平均值 \bar{x}_i （μg/L）		0.22	2.02	17.1	/
标准偏差 S（μg/L）		0.019	0.049	0.84	/
相对标准偏差 RSD（%）		8.6	2.4	4.9	/
标准溶液浓度（μg/L）		0.20	2.00	18.0	/
相对误差 RE（%）		10	1.0	-5.0	/

A.1.4.1.2 有证标准物质

各验证实验室采用 14.9 μg/L、20.0 μg/L 和 45.0 μg/L 的 3 个不同浓度的有证标准物质，按全程序每个样品平行测定 6 次，分别计算各浓度样品测定的平均值、标准偏差、相对标准偏差和相对误差等参数。

表 A.4-1-1-7 高效液相色谱-质谱法准确度测试数据（有证标准物质）

验证单位： 重庆市生态环境监测中心 测试日期： 2024 年 11 月 5-6 日

序号	配制标准溶液	备注
----	--------	----

		浓度 1 (14.9 µg/L)	浓度 2 (20.0 µg/L)	浓度 3 (45.0 µg/L)	
测定结果 (µg/L)	1	15.2	19.1	43.0	/
	2	15.3	19.1	42.8	/
	3	15.5	18.9	43.2	/
	4	14.7	19.6	42.7	/
	5	15.3	19.5	42.9	/
	6	14.9	19.7	43.6	/
平均值 \bar{x}_i (µg/L)		15.2	19.3	43.0	/
标准偏差 S (µg/L)		0.29	0.33	0.33	/
相对标准偏差 RSD (%)		1.9	1.7	0.77	/
标准样品浓度 (µg/L)		14.9	20.0	45.0	/
相对误差 RE (%)		2.0	-3.5	-4.4	/

表 A.1-4-1-8 高效液相色谱-质谱法准确度测试数据 (有证标准物质)

验证单位: 北京市生态环境监测中心 测试日期: 2024 年 12 月 6 日-11 日

序号		配制标准溶液			备注
		浓度 1 (14.9 µg/L)	浓度 2 (20.0 µg/L)	浓度 3 (45.0 µg/L)	
测定结果 (µg/L)	1	16.8	20.8	47.7	/
	2	17.2	21.0	47.3	/
	3	17.2	20.9	47.8	/
	4	17.0	21.2	46.9	/
	5	17.0	20.8	47.0	/
	6	17.2	20.8	48.8	/
平均值 \bar{x}_i (µg/L)		17.1	20.9	47.6	/
标准偏差 S (µg/L)		0.16	0.16	0.70	/
相对标准偏差 RSD (%)		0.94	0.77	1.5	/
标准样品浓度 (µg/L)		14.9	20.0	45.0	/
相对误差 RE (%)		15	4.5	5.8	/

表 A.1-4-1-9 高效液相色谱-质谱法准确度测试数据 (有证标准物质)

验证单位: 江西省生态环境监测中心 测试日期: 2024 年 11 月 28-30 日

序号		配制标准溶液			备注
		浓度 1 (14.9 µg/L)	浓度 2 (20.0 µg/L)	浓度 3 (45.0 µg/L)	
测定结果 (µg/L)	1	15.3	20.1	46.6	/
	2	15.1	19.7	45.7	/
	3	14.9	19.4	48.3	/
	4	14.3	19.3	46.4	/
	5	14.5	20.3	46.2	/
	6	15.1	20.3	46.8	/
平均值 \bar{x}_i (µg/L)		14.9	19.8	46.7	/

标准偏差 S (μg/L)	0.39	0.45	0.88	/
相对标准偏差 RSD (%)	2.6	2.3	1.9	/
标准样品浓度 (μg/L)	14.9	20.0	45.0	/
相对误差 RE (%)	0.0	-1.0	3.8	/

表 A.1-4-1-10 高效液相色谱-质谱法准确度测试数据（有证标准物质）

验证单位：生态环境部长江流域生态环境监督管理局生态环境监测与科学研究中心
 测试日期：2024 年 12 月 30 日-2025 年 1 月 10 日

序号		配制标准溶液			备注
		浓度 1 (14.9 μg/L)	浓度 2 (20.0 μg/L)	浓度 3 (45.0 μg/L)	
测定结果 (μg/L)	1	15.0	20.0	45.6	/
	2	14.8	20.8	47.6	/
	3	15.5	20.8	45.6	/
	4	14.7	19.8	44.0	/
	5	15.1	20.0	44.8	/
	6	15.0	19.8	44.4	/
平均值 \bar{x}_i (μg/L)		15.0	20.2	45.3	/
标准偏差 S (μg/L)		0.28	0.47	1.3	/
相对标准偏差 RSD (%)		1.9	2.3	2.9	/
标准样品浓度 (μg/L)		14.9	20	45	/
相对误差 RE (%)		0.67	1.0	0.67	/

表 A.1-4-1-11 高效液相色谱-质谱法准确度测试数据（有证标准物质）

验证单位：四川省成都生态环境监测中心站 测试日期：2024 年 11 月 12-15 日

序号		配制标准溶液			备注
		浓度 1 (14.9 μg/L)	浓度 2 (20.0 μg/L)	浓度 3 (45.0 μg/L)	
测定结果 (μg/L)	1	14.5	20.5	45.8	/
	2	14.2	20.0	44.7	/
	3	13.7	21.0	45.2	/
	4	13.6	20.0	46.0	/
	5	14.0	21.0	44.3	/
	6	14.3	21.0	46.3	/
平均值 \bar{x}_i (μg/L)		14.0	20.6	45.4	/
标准偏差 S (μg/L)		0.35	0.49	0.78	/
相对标准偏差 RSD (%)		2.5	2.4	1.7	/
标准样品浓度 (μg/L)		14.9	20.0	45.0	/
相对误差 RE (%)		-6.0	3.0	0.89	/

表 A.1-4-1-12 高效液相色谱-质谱法准确度测试数据（有证标准物质）

验证单位：四川省宜宾生态环境监测中心站 测试日期：2024 年 11 月 12-15 日

序号		配制标准溶液			备注
		浓度 1（14.9 μg/L）	浓度 2（20.0 μg/L）	浓度 3（45.0 μg/L）	
测定结果 （μg/L）	1	15.9	21.6	47.5	/
	2	15.9	20.6	45.8	/
	3	16.2	20.5	44.5	/
	4	14.7	20.9	43.9	/
	5	16.0	19.3	45.3	/
	6	14.8	21.7	46.0	/
平均值 $\overline{x_i}$ （μg/L）		15.6	20.8	45.5	/
标准偏差 S（μg/L）		0.66	0.88	1.3	/
相对标准偏差 RSD（%）		4.2	4.2	2.9	/
标准样品浓度（μg/L）		14.9	20.0	45.0	/
相对误差 RE（%）		4.7	4.0	1.1	/

A.1.4.1.3 实际样品

各验证实验室采用适用范围内统一实际样品，样品类型包括地表水、地下水、生活污水和工业废水（2 种）。采取实际样品基体加标进行验证，按全程序每个样品平行测定 6 次，分别计算各浓度样品测定的平均值、标准偏差、相对标准偏差和加标回收率等参数。

表 A.1-4-1-13 高效液相色谱-质谱法准确度测试数据（实际样品）

验证单位：重庆市生态环境监测中心 测试日期：2024 年 11 月 5-6 日

样品类型		地表水		地下水		生活污水		工业废水	
		原样	加标样	原样	加标样	原样	加标样	原样	加标样
测定结果 （μg/L）	1	7.23	11.7	695	1.19×10 ³	2.94	7.21	5.08×10 ⁴	9.37×10 ⁴
	2	7.30	11.7	681	1.21×10 ³	2.92	7.47	4.89×10 ⁴	8.93×10 ⁴
	3	7.23	11.5	665	1.21×10 ³	2.92	6.92	4.91×10 ⁴	9.01×10 ⁴
	4	7.37	11.7	666	1.21×10 ³	2.97	7.00	5.14×10 ⁴	9.21×10 ⁴
	5	7.07	12.4	668	1.13×10 ³	2.99	7.19	5.12×10 ⁴	8.78×10 ⁴
	6	7.10	11.2	680	1.13×10 ³	3.00	7.76	4.49×10 ⁴	8.83×10 ⁴
平均值 $\overline{x_i}$ 、 $\overline{y_i}$ （μg/L）		7.22	11.7	676	1.18×10 ³	2.96	7.26	4.94×10 ⁴	9.02×10 ⁴
标准偏差 S（μg/L）		0.11	0.39	12	39	0.035	0.31	2.4×10 ³	2.3×10 ³
相对标准偏差 RSD（%）		1.5	3.3	1.8	3.3	1.2	4.3	4.9	2.5
加标量 μ （μg/L）		5.00		500		5.00		5.00×10 ⁴	
加标回收率 P（%）		89.6		101		86.0		81.6	

表 A.1-4-1-14 高效液相色谱-质谱法准确度测试数据（实际样品）

验证单位：北京市生态环境监测中心 测试日期：2024 年 12 月 6-11 日

样品类型	地表水	地下水	生活污水	工业废水
------	-----	-----	------	------

		原样	加标样	原样	加标样	原样	加标样	原样	加标样
测定结果 ($\mu\text{g/L}$)	1	7.34	17.8	680	1.73×10^3	2.63	7.80	4.66×10^4	9.81×10^4
	2	7.59	17.7	686	1.72×10^3	2.61	7.84	4.72×10^4	9.46×10^4
	3	7.73	18.0	692	1.71×10^3	2.63	7.58	4.71×10^4	9.72×10^4
	4	7.55	17.5	700	1.75×10^3	2.58	7.69	4.66×10^4	9.62×10^4
	5	7.67	17.9	694	1.74×10^3	2.57	7.73	4.64×10^4	9.80×10^4
	6	7.59	18.0	692	1.75×10^3	2.57	7.74	4.61×10^4	9.64×10^4
平均值 \bar{x}_i 、 \bar{y}_i ($\mu\text{g/L}$)		7.58	17.8	691	1.73×10^3	2.60	7.73	4.67×10^4	9.68×10^4
标准偏差 S ($\mu\text{g/L}$)		0.13	0.19	6.9	16	0.029	0.091	4.2×10^2	1.3×10^3
相对标准偏差 $RSD(\%)$		1.7	1.1	1.0	0.92	1.1	1.2	0.90	1.3
加标量 μ ($\mu\text{g/L}$)		10.0		1.00×10^3		5.00		5.00×10^4	
加标回收率 P (%)		102		104		103		100	

表 A.1-4-1-15 高效液相色谱-质谱法准确度测试数据（实际样品）

验证单位：江西省生态环境监测中心 测试日期：2024 年 11 月 28-30 日

样品类型		地表水		地下水		生活污水		工业废水	
		原样	加标样	原样	加标样	原样	加标样	原样	加标样
测定结果 ($\mu\text{g/L}$)	1	7.82	13.6	667	1.31×10^3	2.97	8.01	4.77×10^4	1.02×10^5
	2	7.78	14.0	679	1.27×10^3	2.93	7.98	4.66×10^4	1.04×10^5
	3	7.88	13.8	695	1.32×10^3	2.99	7.66	4.67×10^4	1.04×10^5
	4	7.67	13.6	680	1.32×10^3	3.02	7.62	4.61×10^4	1.06×10^5
	5	7.61	14.0	664	1.31×10^3	2.79	7.28	4.74×10^4	1.09×10^5
	6	7.67	13.5	660	1.28×10^3	2.78	7.56	4.83×10^4	1.03×10^5
平均值 \bar{x}_i 、 \bar{y}_i ($\mu\text{g/L}$)		7.74	13.8	674	1.30×10^3	2.91	7.68	4.71×10^4	1.05×10^5
标准偏差 S ($\mu\text{g/L}$)		0.10	0.22	13	21	0.10	0.27	8.1×10^2	2.5×10^3
相对标准偏差 $RSD(\%)$		1.3	1.6	1.9	1.6	3.4	3.5	1.7	2.4
加标量 μ ($\mu\text{g/L}$)		6.00		600		5.00		6.00×10^4	
加标回收率 P (%)		101		104		95.4		96.5	

表 A.1-4-1-16 高效液相色谱-质谱法准确度测试数据（实际样品）

验证单位：生态环境部长江流域生态环境监督管理局生态环境监测与科学研究中心

测试日期：2024 年 12 月 30 日-2025 年 1 月 10 日

样品类型		地表水		地下水		生活污水		工业废水	
		原样	加标样	原样	加标样	原样	加标样	原样	加标样
测定结果 ($\mu\text{g/L}$)	1	7.16	16.3	609	1.23×10^3	2.59	6.71	5.44×10^4	1.16×10^5
	2	6.94	16.4	600	1.28×10^3	2.71	6.75	5.32×10^4	1.08×10^5
	3	7.21	15.7	622	1.26×10^3	2.73	6.71	5.17×10^4	1.16×10^5
	4	7.14	15.8	631	1.23×10^3	2.67	6.72	5.25×10^4	1.06×10^5
	5	7.18	16.5	635	1.22×10^3	2.71	6.62	5.30×10^4	1.18×10^5
	6	7.03	16.3	632	1.23×10^3	2.65	6.49	5.49×10^4	1.14×10^5

平均值 \bar{x}_i 、 \bar{y}_i (μg/L)	7.11	16.2	622	1.24×10 ³	2.68	6.67	5.33×10 ⁴	1.13×10 ⁵
标准偏差 S (μg/L)	0.10	0.33	14	23	0.052	0.097	1.2×10 ³	4.9×10 ³
相对标准偏差 $RSD(\%)$	1.4	2.0	2.3	1.9	1.9	1.5	2.3	4.3
加标量 μ (μg/L)	8.00		600		4.00		5.00×10 ⁴	
加标回收率 P (%)	114		103		99.8		119	

表 A.1-4-1-17 高效液相色谱-质谱法准确度测试数据（实际样品）

验证单位：四川省成都生态环境监测中心站 测试日期：2024 年 11 月 12-15 日

样品类型		地表水		地下水		生活污水		工业废水	
		原样	加标样	原样	加标样	原样	加标样	原样	加标样
测定结果 (μg/L)	1	6.88	14.1	673	1.40×10 ³	2.33	4.25	5.00×10 ⁴	9.76×10 ⁴
	2	6.71	14.1	680	1.38×10 ³	2.14	4.20	5.18×10 ⁴	1.06×10 ⁵
	3	6.90	14.5	658	1.40×10 ³	2.25	4.39	4.92×10 ⁴	1.03×10 ⁵
	4	7.06	14.2	667	1.38×10 ³	2.28	4.16	5.07×10 ⁴	1.03×10 ⁵
	5	7.07	14.3	662	1.40×10 ³	2.30	4.43	5.17×10 ⁴	1.02×10 ⁵
	6	6.94	14.2	676	1.40×10 ³	2.32	4.10	4.79×10 ⁴	9.98×10 ⁴
平均值 \bar{x}_i 、 \bar{y}_i (μg/L)		6.93	14.2	669	1.39×10 ³	2.27	4.26	5.02×10 ⁴	1.02×10 ⁵
标准偏差 S (μg/L)		0.13	0.15	8.5	10	0.070	0.13	1.5×10 ³	2.9
相对标准偏差 $RSD(\%)$		1.9	1.1	1.3	0.72	3.1	3.1	3.0	2.8
加标量 μ (μg/L)		7.00		700		2.00		5.00×10 ⁴	
加标回收率 P (%)		104		103		99.5		104	

表 A.1-4-1-18 高效液相色谱-质谱法准确度测试数据（实际样品）

验证单位：四川省宜宾生态环境监测中心站 测试日期：2024 年 12 月 2-3 日

样品类型		地表水		地下水		生活污水		工业废水	
		原样	加标样	原样	加标样	原样	加标样	原样	加标样
测定结果 (μg/L)	1	7.50	12.4	641	1.25×10 ³	2.99	7.63	4.84×10 ⁴	1.11×10 ⁵
	2	7.54	12.7	675	1.16×10 ³	2.93	7.92	4.76×10 ⁴	1.06×10 ⁵
	3	7.55	12.6	650	1.39×10 ³	2.81	7.52	4.86×10 ⁴	1.07×10 ⁵
	4	7.85	11.8	627	1.25×10 ³	2.96	7.51	5.20×10 ⁴	1.11×10 ⁵
	5	7.61	12.7	650	1.24×10 ³	2.94	8.66	4.74×10 ⁴	1.00×10 ⁵
	6	7.05	12.6	631	1.25×10 ³	2.72	7.26	4.98×10 ⁴	1.07×10 ⁵
平均值 \bar{x}_i 、 \bar{y}_i (μg/L)		7.52	12.5	646	1.26×10 ³	2.89	7.75	4.90×10 ⁴	1.07×10 ⁵
标准偏差 S (μg/L)		0.26	0.34	17	74	0.10	0.49	1.7×10 ³	4.0×10 ³
相对标准偏差 $RSD(\%)$		3.5	2.7	2.6	5.9	3.5	6.3	3.5	3.7
加标量 μ (μg/L)		5.00		600		5.00		6.00×10 ⁴	
加标回收率 P (%)		99.6		102		97.2		96.7	

A.1.4.2 离子色谱法氢氧根淋洗体系方法准确度测试数据

A.1.4.2.1 标准溶液

各验证实验室采用 2.0 µg/L、20.0 µg/L 和 180 µg/L 的 3 个不同浓度的统一标准溶液，按全程序每个样品平行测定 6 次，分别计算各浓度样品测定的平均值、标准偏差、相对标准偏差和相对误差等参数。

表 A.1-4-2-1 离子色谱法氢氧根淋洗体系准确度测试数据（标准溶液）

验证单位： 重庆市生态环境监测中心 测试日期： 2024 年 11 月 1 日

序号		配制标准溶液			备注
		浓度 1（2.0 µg/L）	浓度 2（20.0 µg/L）	浓度 3（180 µg/L）	
测定结果 （µg/L）	1	2.2	18.5	189	/
	2	2.1	19.3	191	/
	3	2.1	19.1	191	/
	4	2.4	21.0	192	/
	5	2.1	19.9	192	/
	6	1.9	19.1	192	/
平均值 \bar{x}_i （µg/L）		2.1	19.5	191	/
标准偏差 S（µg/L）		0.16	0.87	1.2	/
相对标准偏差 RSD（%）		7.6	4.5	0.63	/
标准溶液浓度（µg/L）		2.0	20.0	180	/
相对误差 RE（%）		5.0	-2.5	6.1	/

表 A.1-4-2-2 离子色谱法氢氧根淋洗体系准确度测试数据（标准溶液）

验证单位： 北京市生态环境监测中心 测试日期： 2024 年 11 月 10 日-11 月 27 日

序号		配制标准溶液			备注
		浓度 1（2.0 µg/L）	浓度 2（20.0 µg/L）	浓度 3（180 µg/L）	
测定结果 （µg/L）	1	1.7	20.2	180	/
	2	1.9	20.0	180	/
	3	1.9	20.1	181	/
	4	1.6	19.9	180	/
	5	2.1	19.5	180	/
	6	1.9	19.8	180	/
平均值 \bar{x}_i （µg/L）		1.8	19.9	180	/
标准偏差 S（µg/L）		0.18	0.25	0.41	/
相对标准偏差 RSD（%）		10	1.3	0.23	/
标准溶液浓度（µg/L）		2.0	20.0	180	/
相对误差 RE（%）		-10	0.50	0	/

表 A.1-4-2-3 离子色谱法氢氧根淋洗体系准确度测试数据（标准溶液）

验证单位：江西省生态环境监测中心 测试日期：2024 年 10 月 31 日-11 月 14 日

序号		配制标准溶液			备注
		浓度 1（2.0 μg/L）	浓度 2（20.0 μg/L）	浓度 3（180 μg/L）	
测定结果 （μg/L）	1	2.2	19.8	182	/
	2	2.0	19.4	181	/
	3	1.9	18.7	181	/
	4	2.0	18.3	181	/
	5	1.8	18.4	180	/
	6	1.9	19.8	180	/
平均值 \bar{x}_i （μg/L）		2.0	19.1	181	/
标准偏差 S（μg/L）		0.14	0.69	0.75	/
相对标准偏差 RSD（%）		7.0	3.6	0.41	/
标准溶液浓度（μg/L）		2.0	20.0	180	/
相对误差 RE（%）		0	-4.5	0.56	/

表 A.1-4-2-4 离子色谱法氢氧根淋洗体系准确度测试数据（标准溶液）

验证单位：广东省疾病预防控制中心 测试日期：2024 年 10 月 25 日

序号		配制标准溶液			备注
		浓度 1（2.0 μg/L）	浓度 2（20.0 μg/L）	浓度 3（180 μg/L）	
测定结果 （μg/L）	1	2.1	19.4	180	/
	2	2.0	19.5	180	/
	3	2.0	19.5	180	/
	4	2.1	19.6	180	/
	5	2.1	19.5	179	/
	6	2.1	19.4	180	/
平均值 \bar{x}_i （μg/L）		2.1	19.5	180	/
标准偏差 S（μg/L）		0.052	0.075	0.41	/
相对标准偏差 RSD（%）		2.5	0.38	0.23	/
标准溶液浓度（μg/L）		2.0	20.0	180	/
相对误差 RE（%）		5.0	-2.5	0	/

表 A.1-4-2-5 离子色谱法氢氧根淋洗体系准确度测试数据（标准溶液）

验证单位：四川省成都生态环境监测中心站 测试日期：2024 年 11 月 14-16 日

序号		配制标准溶液			备注
		浓度 1（2.0 μg/L）	浓度 2（20.0 μg/L）	浓度 3（180 μg/L）	
测定结果 （μg/L）	1	1.9	18.7	181	/
	2	1.9	19.1	181	/
	3	1.8	19.2	180	/
	4	1.8	18.5	176	/

	5	1.8	19.3	177	/
	6	1.9	18.3	180	/
平均值 \bar{x}_i (μg/L)		1.8	18.8	179	/
标准偏差 S (μg/L)		0.055	0.41	2.1	/
相对标准偏差 RSD (%)		3.1	2.2	1.2	/
标准溶液浓度 (μg/L)		2.0	20.0	180	/
相对误差 RE (%)		-10	-6.0	-0.56	/

表 A.1-4-2-6 离子色谱法氢氧根淋洗体系准确度测试数据（标准溶液）

验证单位：四川省绵阳生态环境监测中心站 测试日期：2024 年 11 月 3-5 日

序号		配制标准溶液			备注
		浓度 1 (2.0 μg/L)	浓度 2 (20.0 μg/L)	浓度 3 (180 μg/L)	
测定结果 (μg/L)	1	2.0	20.5	180	/
	2	1.8	20.5	180	/
	3	2.0	20.5	180	/
	4	1.9	20.5	180	/
	5	2.2	20.5	180	/
	6	2.2	20.4	180	/
平均值 \bar{x}_i (μg/L)		2.0	20.5	180	/
标准偏差 S (μg/L)		0.16	0.41	0	/
相对标准偏差 RSD (%)		8.0	2.0	0	/
标准溶液浓度 (μg/L)		2.0	20.0	180	/
相对误差 RE (%)		0	2.5	0	/

A.1.4.2.2 有证标准物质

各验证实验室采用 14.9 μg/L、20.0 μg/L 和 45.0 μg/L 的 3 个不同浓度的有证标准物质，按全程序每个样品平行测定 6 次，分别计算各浓度样品测定的平均值、标准偏差、相对标准偏差和相对误差等参数。

表 A.1-4-2-7 离子色谱法氢氧根淋洗体系准确度测试数据（有证标准物质）

验证单位：重庆市生态环境监测中心 测试日期：2024 年 11 月 2 日

序号		配制标准溶液			备注
		浓度 1 (14.9μg/L)	浓度 2 (20.0 μg/L)	浓度 3 (45.0 μg/L)	
测定结果 (μg/L)	1	14.4	18.5	44.2	/
	2	14.5	19.3	43.8	/
	3	15.4	21.0	44.0	/
	4	13.4	20.7	43.9	/
	5	15.6	18.3	44.8	/
	6	15.1	19.6	44.0	/
平均值 \bar{x}_i (μg/L)		14.7	19.6	44.1	/

标准偏差 S (μg/L)	0.81	1.1	0.36	/
相对标准偏差 RSD (%)	5.5	5.6	0.82	/
标准样品浓度 (μg/L)	14.9	20.0	45.0	/
相对误差 RE (%)	-1.3	2.0	-2.0	/

表 A.1-4-2-8 离子色谱法氢氧根淋洗体系准确度测试数据（有证标准物质）

验证单位：北京市生态环境监测中心 测试日期：2024 年 12 月 6-11 日

序号		配制标准溶液			备注
		浓度 1 (14.9 μg/L)	浓度 2 (20.0 μg/L)	浓度 3 (45.0 μg/L)	
测定结果 (μg/L)	1	16.8	20.8	47.7	/
	2	17.2	21.0	47.3	/
	3	17.2	20.9	47.8	/
	4	17.0	21.2	46.9	/
	5	17.0	20.8	47.0	/
	6	17.2	20.8	48.8	/
平均值 \bar{x}_i (μg/L)		17.1	20.9	47.6	/
标准偏差 S (μg/L)		0.16	0.16	0.70	/
相对标准偏差 RSD (%)		0.94	0.77	1.5	/
标准样品浓度 (μg/L)		14.9	20.0	45.0	/
相对误差 RE (%)		15	4.5	5.8	/

表 A.1-4-2-9 离子色谱法氢氧根淋洗体系准确度测试数据（有证标准物质）

验证单位：江西省生态环境监测中心 测试日期：2024 年 10 月 31 日-11 月 14 日

序号		配制标准溶液			备注
		浓度 1 (14.9 μg/L)	浓度 2 (20.0 μg/L)	浓度 3 (45.0 μg/L)	
测定结果 (μg/L)	1	15.6	20.1	42.6	/
	2	15.1	19.3	43.2	/
	3	14.7	19.2	43.2	/
	4	14.1	18.7	42.7	/
	5	13.5	19.5	43.0	/
	6	14.2	19.1	43.3	/
平均值 \bar{x}_i (μg/L)		14.5	19.3	43.0	/
标准偏差 S (μg/L)		0.76	0.47	0.29	/
相对标准偏差 RSD (%)		5.2	2.4	0.67	/
标准样品浓度 (μg/L)		14.9	20.0	45.0	/
相对误差 RE (%)		-2.8	-3.5	-4.4	/

表 A.1-4-2-10 离子色谱法氢氧根淋洗体系准确度测试数据（有证标准物质）

验证单位：广东省疾病预防控制中心 测试日期：2024 年 10 月 25 日

序号	配制标准溶液	备注
----	--------	----

		浓度 1 (14.9μg/L)	浓度 2 (20.0 μg/L)	浓度 3 (45.0 μg/L)	
测定结果 (μg/L)	1	14.9	19.5	44.7	/
	2	14.7	19.5	44.8	/
	3	14.9	19.5	45.1	/
	4	14.7	19.6	44.8	/
	5	14.7	19.5	44.7	/
	6	14.9	19.8	44.7	/
平均值 \bar{x}_i (μg/L)		14.8	19.6	44.8	/
标准偏差 S (μg/L)		0.11	0.12	0.15	/
相对标准偏差 RSD (%)		0.74	0.61	0.33	/
标准样品浓度 (μg/L)		14.9	20.0	45.0	/
相对误差 RE (%)		-0.67	-2.0	-0.44	/

表 A.1-4-2-11 离子色谱法氢氧根淋洗体系准确度测试数据（有证标准物质）

验证单位： 四川省成都生态环境监测中心站 测试日期： 2024 年 11 月 14-16 日

序号		配制标准溶液			备注
		浓度 1 (14.9μg/L)	浓度 2 (20.0 μg/L)	浓度 3 (45.0 μg/L)	
测定结果 (μg/L)	1	14.8	18.6	44.4	/
	2	14.6	19.1	44.6	/
	3	14.4	18.8	43.5	/
	4	14.5	18.6	43.4	/
	5	14.5	19.1	43.4	/
	6	14.6	19.1	43.3	/
平均值 \bar{x}_i (μg/L)		14.6	18.9	43.8	/
标准偏差 S (μg/L)		0.14	0.25	0.58	/
相对标准偏差 RSD (%)		0.96	1.3	1.3	/
标准样品浓度 (μg/L)		14.9	20.0	45.0	/
相对误差 RE (%)		-2.0	-5.5	-2.7	/

表 A.1-4-2-12 离子色谱法氢氧根淋洗体系准确度测试数据（有证标准物质）

验证单位： 四川省绵阳生态环境监测中心站 测试日期： 2024 年 11 月 4-5 日

序号		配制标准溶液			备注
		浓度 1 (14.9 μg/L)	浓度 2 (20.0 μg/L)	浓度 3 (45.0 μg/L)	
测定结果 (μg/L)	1	15.4	20.6	45.3	/
	2	15.5	20.5	45.3	/
	3	15.4	20.6	45.5	/
	4	15.4	20.4	45.3	/
	5	15.4	20.6	45.4	/
	6	15.4	20.4	45.4	/
平均值 \bar{x}_i (μg/L)		15.4	20.5	45.4	/

标准偏差 S ($\mu\text{g/L}$)	0.041	0.098	0.082	/
相对标准偏差 RSD (%)	0.266	0.478	0.181	/
标准样品浓度 ($\mu\text{g/L}$)	14.9	20.0	45.0	/
相对误差 RE (%)	1.3	2.5	0.89	/

A.1.4.2.3 实际样品

各验证实验室采用适用范围内统一实际样品，样品类型包括地表水、地下水、生活污水和工业废水，采取实际样品基体加标进行验证，按全程序每个样品平行测定 6 次，分别计算各浓度样品测定的平均值、标准偏差、相对标准偏差和加标回收率等参数。

表 A.1-4-2-13 离子色谱法氢氧根淋洗体系准确度测试数据（实际样品）

验证单位：重庆市生态环境监测中心 测试日期：2024 年 11 月 2-3 日

样品类型		地表水		地下水		生活污水		工业废水	
		原样	加标样	原样	加标样	原样	加标样	原样	加标样
测定结果 ($\mu\text{g/L}$)	1	7.0	14.7	709	1.55×10^3	3.1	5.9	4.86×10^4	1.16×10^5
	2	7.2	15.8	739	1.54×10^3	3.3	6.1	4.89×10^4	1.16×10^5
	3	7.3	15.0	730	1.52×10^3	3.1	4.9	4.84×10^4	1.16×10^5
	4	7.1	14.9	710	1.51×10^3	2.9	6.2	4.69×10^4	1.16×10^5
	5	7.3	14.7	707	1.52×10^3	3.3	5.5	4.85×10^4	1.19×10^5
	6	7.0	15.0	711	1.51×10^3	3.1	7.1	4.83×10^4	1.17×10^5
平均值 \bar{x}_i 、 \bar{y}_i ($\mu\text{g/L}$)		7.2	15.0	718	1.52×10^3	3.1	6.0	4.83×10^4	1.17×10^5
标准偏差 S ($\mu\text{g/L}$)		0.14	0.41	13	16	0.15	0.74	7.0×10^2	1.2×10^4
相对标准偏差 RSD (%)		1.9	2.7	1.8	1.1	4.8	12	1.4	1.0
加标量 μ ($\mu\text{g/L}$)		8.0		800		3.0		6.00×10^4	
加标回收率 P (%)		97.5		100		96.7		114	

表 A.1-4-2-14 离子色谱法氢氧根淋洗体系准确度测试数据（实际样品）

验证单位：北京市生态环境监测中心 测试日期：2024 年 11 月 10-27 日

样品类型		地表水		地下水		生活污水		工业废水	
		原样	加标样	原样	加标样	原样	加标样	原样	加标样
测定结果 ($\mu\text{g/L}$)	1	6.4	15.8	655	1.13×10^3	1.4	3.5	4.60×10^4	9.68×10^4
	2	6.4	15.3	655	1.13×10^3	1.3	3.6	4.60×10^4	9.77×10^4
	3	6.5	16.0	654	1.13×10^3	1.5	3.6	4.59×10^4	9.68×10^4
	4	6.8	16.0	652	1.12×10^3	1.6	3.5	4.50×10^4	9.67×10^4
	5	6.9	16.0	653	1.13×10^3	1.6	3.5	4.50×10^4	9.80×10^4
	6	6.8	16.3	650	1.15×10^3	1.6	3.5	4.60×10^4	9.73×10^4
平均值 \bar{x}_i 、 \bar{y}_i ($\mu\text{g/L}$)		6.6	15.9	653	1.13×10^3	1.5	3.5	4.56×10^4	9.72×10^4
标准偏差 S ($\mu\text{g/L}$)		0.23	0.33	1.9	9.8	0.13	0.052	5.0×10^2	5.4×10^2
相对标准偏差 RSD (%)		3.5	2.1	0.30	0.87	8.7	1.5	1.1	0.56
加标量 μ ($\mu\text{g/L}$)		10.0		500		2.0		5.00×10^4	

加标回收率 P (%)	93.0	95.4	100	103
---------------	------	------	-----	-----

表 A.1-4-2-15 离子色谱法氢氧根淋洗体系准确度测试数据（实际样品）

验证单位：江西省生态环境监测中心 测试日期：2024 年 10 月 31 日-11 月 14 日

样品类型		地表水		地下水		生活污水		工业废水	
		原样	加标样	原样	加标样	原样	加标样	原样	加标样
测定结果 ($\mu\text{g/L}$)	1	7.2	13.6	657	1.27×10^3	3.7	7.0	4.68×10^4	9.47×10^4
	2	7.4	13.5	662	1.27×10^3	3.9	7.7	4.57×10^4	9.43×10^4
	3	7.6	13.0	659	1.27×10^3	3.8	6.6	4.60×10^4	9.39×10^4
	4	7.4	12.9	657	1.27×10^3	3.7	7.8	4.53×10^4	9.44×10^4
	5	7.7	12.6	661	1.28×10^3	3.5	7.8	4.47×10^4	9.43×10^4
	6	7.5	12.5	660	1.27×10^3	3.8	8.0	4.41×10^4	9.32×10^4
平均值 \bar{x}_i 、 \bar{y}_i ($\mu\text{g/L}$)		7.5	13.0	659	1.27×10^3	3.7	7.5	4.54×10^4	9.41×10^4
标准偏差 S ($\mu\text{g/L}$)		0.18	0.45	2.1	4.1	0.14	0.55	9.6×10^2	5.2×10^2
相对标准偏差 RSD (%)		2.4	3.5	0.32	0.32	3.8	7.3	2.1	0.55
加标量 μ ($\mu\text{g/L}$)		6.0		600		4.0		5.00×10^4	
加标回收率 P (%)		91.7		102		95.0		97.4	

表 A.1-4-2-16 离子色谱法氢氧根淋洗体系准确度测试数据（实际样品）

验证单位：广东省疾病预防控制中心 测试日期：2024 年 10 月 25 日

样品类型		地表水		地下水		生活污水		工业废水	
		原样	加标样	原样	加标样	原样	加标样	原样	加标样
测定结果 ($\mu\text{g/L}$)	1	6.5	13.7	664	1.33×10^3	3.3	12.4	4.45×10^4	1.05×10^5
	2	6.6	13.7	663	1.33×10^3	3.6	12.3	4.43×10^4	1.05×10^5
	3	6.4	13.9	660	1.32×10^3	3.5	12.3	4.41×10^4	1.03×10^5
	4	6.6	13.5	656	1.31×10^3	3.5	12.4	4.40×10^4	1.03×10^5
	5	6.1	13.9	659	1.30×10^3	3.7	12.6	4.41×10^4	1.04×10^5
	6	6.5	13.9	657	1.30×10^3	3.5	12.6	4.41×10^4	1.04×10^5
平均值 \bar{x}_i 、 \bar{y}_i ($\mu\text{g/L}$)		6.4	13.8	660	1.32×10^3	3.5	12.4	4.42×10^4	1.04×10^5
标准偏差 S ($\mu\text{g/L}$)		0.19	0.16	3.2	14	0.13	0.14	1.8×10^2	8.9×10^2
相对标准偏差 RSD (%)		3.0	1.2	0.48	1.1	3.7	1.1	0.41	0.86
加标量 μ ($\mu\text{g/L}$)		8.0		660		9.9		5.95×10^4	
加标回收率 P (%)		92.5		100		89.9		100	

表 A.1-4-2-17 离子色谱法氢氧根淋洗体系准确度测试数据（实际样品）

验证单位：四川省成都生态环境监测中心站 测试日期：2024 年 11 月 14-16 日

样品类型		地表水		地下水		生活污水		工业废水	
		原样	加标样	原样	加标样	原样	加标样	原样	加标样
测定结果 ($\mu\text{g/L}$)	1	6.9	13.1	653	1.40×10^3	2.2	4.3	4.79×10^4	9.59×10^4
	2	7.0	13.0	659	1.40×10^3	2.3	4.3	4.78×10^4	9.64×10^4

	3	7.1	13.0	662	1.40×10^3	2.3	4.3	4.56×10^4	9.56×10^4
	4	7.0	12.8	660	1.40×10^3	2.3	4.2	4.58×10^4	9.57×10^4
	5	7.1	12.8	658	1.40×10^3	2.3	4.3	4.64×10^4	9.58×10^4
	6	7.1	13.2	658	1.40×10^3	2.3	4.2	4.65×10^4	9.58×10^4
平均值 $\overline{x_i}$ 、 $\overline{y_i}$ (μg/L)		7.0	13.0	658	1.40×10^3	2.3	4.3	4.67×10^4	9.59×10^4
标准偏差 S (μg/L)		0.082	0.16	3.0	0	0.041	0.052	9.8×10^2	2.8×10^2
相对标准偏差 $RSD(\%)$		1.2	1.2	0.46	0	1.8	1.2	2.1	0.29
加标量 μ (μg/L)		6.0		700		2.0		5.00×10^4	
加标回收率 P (%)		100		106		100		98.4	

表 A.1-4-2-18 离子色谱法氢氧根淋洗体系准确度测试数据（实际样品）

验证单位：四川省绵阳生态环境监测中心站 测试日期：2024 年 11 月 7-8 日

样品类型		地表水		地下水		生活污水		工业废水	
		原样	加标样	原样	加标样	原样	加标样	原样	加标样
测定结果 (μg/L)	1	6.9	12.1	705	1.21×10^3	2.9	4.7	5.02×10^4	9.34×10^4
	2	6.2	12.2	705	1.20×10^3	2.8	4.8	4.94×10^4	1.02×10^5
	3	6.9	12.0	705	1.20×10^3	2.2	4.7	4.85×10^4	1.01×10^5
	4	6.9	12.0	706	1.21×10^3	2.7	4.7	4.80×10^4	1.01×10^5
	5	6.9	12.1	704	1.20×10^3	2.5	4.7	5.03×10^4	9.87×10^4
	6	6.9	11.9	702	1.21×10^3	2.9	4.7	4.86×10^4	1.00×10^5
平均值 $\overline{x_i}$ 、 $\overline{y_i}$ (μg/L)		6.8	12.0	704	1.20×10^3	2.7	4.7	4.92×10^4	9.94×10^4
标准偏差 S (μg/L)		0.29	0.10	1.4	5.5	0.27	0.041	9.5×10^2	3.1×10^3
相对标准偏差 $RSD(\%)$		4.3	0.83	0.20	0.46	10	0.87	1.9	3.1
加标量 μ (μg/L)		5.0		500		2.0		5×10^4	
加标回收率 P (%)		104		99.2		100		100	

A.1.4.3 离子色谱法碳酸盐淋洗体系

A.1.4.3.1 标准溶液

各验证实验室采用 2.0 μg/L、20.0 μg/L 和 180 μg/L 的 3 个不同浓度的统一标准溶液，按全程序每个样品平行测定 6 次，分别计算各浓度样品测定的平均值、标准偏差、相对标准偏差和相对误差等参数。

表 A.1-4-3-1 离子色谱法碳酸盐淋洗体系准确度测试数据（标准溶液）

验证单位：重庆市生态环境监测中心 测试日期：2024 年 11 月 28 日

序号		配制标准溶液			备注
		浓度 1 (2.0 μg/L)	浓度 2 (20.0 μg/L)	浓度 3 (180 μg/L)	
测定结果 (μg/L)	1	2.1	20.6	182	/
	2	2.1	20.2	183	/
	3	2.0	18.9	183	/
	4	2.0	20.1	182	/

	5	1.9	20.8	182	/
	6	2.2	19.0	183	/
平均值 \bar{x}_i (μg/L)		2.0	19.9	182	/
标准偏差 S (μg/L)		0.10	0.80	0.55	/
相对标准偏差 RSD (%)		5.0	4.0	0.30	/
标准溶液浓度 (μg/L)		2.0	20.0	180	/
相对误差 RE (%)		0	-0.5	1.1	/

表 A.1-4-3-2 离子色谱法碳酸盐淋洗体系准确度测试数据（标准溶液）

验证单位： 广东省疾病预防控制中心 测试日期： 2024 年 10 月 25 日

序号		配制标准溶液			备注
		浓度 1 (2.0 μg/L)	浓度 2 (20.0 μg/L)	浓度 3 (180 μg/L)	
测定结果 (μg/L)	1	1.9	19.5	180	/
	2	1.9	19.4	178	/
	3	2.1	19.8	179	/
	4	2.1	20.2	180	/
	5	2.1	20.1	180	/
	6	2.0	20.0	180	/
平均值 \bar{x}_i (μg/L)		2.0	19.8	180	/
标准偏差 S (μg/L)		0.098	0.33	0.84	/
相对标准偏差 RSD (%)		4.9	1.7	0.47	/
标准物质浓度 (μg/L)		2.0	20.0	180	/
相对误差 RE (%)		0	-1.0	0	/

表 A.1-4-3-3 离子色谱法碳酸盐淋洗体系准确度测试数据（标准溶液）

验证单位： 佛山市顺德生态环境监测站 测试日期： 2024 年 11 月 6-12 日

序号		配制标准溶液			备注
		浓度 1 (2.0 μg/L)	浓度 2 (20.0 μg/L)	浓度 3 (180 μg/L)	
测定结果 (μg/L)	1	2.1	18.7	174	/
	2	2.2	18.6	175	/
	3	2.0	18.7	175	/
	4	2.0	18.7	175	/
	5	2.1	18.7	173	/
	6	2.1	18.7	174	/
平均值 \bar{x}_i (μg/L)		2.1	18.7	174	/
标准偏差 S (μg/L)		0.075	0.041	0.82	/
相对标准偏差 RSD (%)		3.6	0.22	0.47	/
标准溶液浓度 (μg/L)		2.0	20.0	180	/
相对误差 RE (%)		5.0	-6.5	-3.3	/

表 A.1-4-3-4 离子色谱法碳酸盐淋洗体系准确度测试数据（标准溶液）

验证单位：成都市污染源监测中心彭州监测站 测试日期：2024 年 11 月 4-6 日

序号		配制标准溶液			备注
		浓度 1（2.0 μg/L）	浓度 2（20.0 μg/L）	浓度 3（180 μg/L）	
测定结果 （μg/L）	1	2.0	20.7	185	/
	2	1.9	20.4	182	/
	3	2.0	20.5	191	/
	4	1.8	20.3	182	/
	5	2.0	20.6	184	/
	6	2.0	20.8	183	/
平均值 \bar{x}_i （μg/L）		2.0	20.6	184	/
标准偏差 S（μg/L）		0.084	0.19	3.4	/
相对标准偏差 RSD（%）		4.2	0.92	1.8	/
标准溶液浓度（μg/L）		2.0	20.0	180	/
相对误差 RE（%）		0	3.0	2.2	/

表 A.1-4-3-5 离子色谱法碳酸盐淋洗体系准确度测试数据（标准溶液）

验证单位：成都市污染源监测中心锦江监测站 测试日期：2024 年 12 月 17-25 日

序号		配制标准溶液			备注
		浓度 1（2.0 μg/L）	浓度 2（20.0 μg/L）	浓度 3（180 μg/L）	
测定结果 （μg/L）	1	1.9	21.1	175	/
	2	1.8	20.6	174	/
	3	2.0	20.0	174	/
	4	2.0	20.8	174	/
	5	2.1	20.4	174	/
	6	1.9	20.9	174	/
平均值 \bar{x}_i （μg/L）		2.0	20.6	174	/
标准偏差 S（μg/L）		0.10	0.39	0.41	/
相对标准偏差 RSD（%）		5.0	1.9	0.24	/
标准溶液浓度（μg/L）		2.0	20.0	180	/
相对误差 RE（%）		0.0	3.0	-3.3	/

表 A.1-4-3-6 离子色谱法碳酸盐淋洗体系准确度测试数据（标准溶液）

验证单位：北京北化恒泰检测技术有限公司 测试日期：2025 年 2 月 19 日

序号		配制标准溶液			备注
		浓度 1（2.0 μg/L）	浓度 2（20.0 μg/L）	浓度 3（180 μg/L）	
测定结果 （μg/L）	1	2.1	20.1	187	/
	2	1.9	20.7	187	/
	3	2.1	20.5	187	/
	4	2.1	20.3	186	/

	5	2.1	20.9	187	/
	6	1.9	20.4	187	/
平均值 \bar{x}_i (μg/L)		2.0	20.5	187	/
标准偏差 S (μg/L)		0.10	0.29	0.41	/
相对标准偏差 RSD (%)		5.0	1.4	0.22	/
标准溶液浓度 (μg/L)		2.0	20.0	180	/
相对误差 RE (%)		0.0	2.5	3.9	/

A.1.4.3.2 有证标准物质

各验证实验室采用 14.9 μg/L、20.0 μg/L 和 45.0 μg/L 的 3 个不同浓度的有证标准物质，按全程序每个样品平行测定 6 次，分别计算各浓度样品测定的平均值、标准偏差、相对标准偏差和相对误差等参数。

表 A.1-4-3-7 离子色谱法碳酸盐淋洗体系准确度测试数据（有证标准物质）

验证单位： 重庆市生态环境监测中心 测试日期： 2024 年 11 月 28-29 日

序号		配制标准溶液			备注
		浓度 1(14.9 μg/L)	浓度 2 (20.0 μg/L)	浓度 3 (45.0 μg/L)	
测定结果 (μg/L)	1	15.5	21.5	45.5	/
	2	15.5	20.1	45.5	/
	3	15.6	21.3	45.2	/
	4	15.8	20.7	45.9	/
	5	15.6	21.0	45.7	/
	6	15.1	21.0	46.4	/
平均值 \bar{x}_i (μg/L)		15.5	20.9	45.7	/
标准偏差 S (μg/L)		0.23	0.49	0.41	/
相对标准偏差 RSD (%)		1.5	2.3	0.90	/
标准样品浓度 (μg/L)		14.9	20.0	45.0	/
相对误差 RE (%)		4.0	4.5	1.6	/

表 A.1-4-3-8 离子色谱法碳酸盐淋洗体系准确度测试数据（有证标准物质）

验证单位： 广东省疾病预防控制中心 测试日期： 2024 年 10 月 25 日

序号		配制标准溶液			备注
		浓度 1(14.9 μg/L)	浓度 2 (20.0 μg/L)	浓度 3 (45.0 μg/L)	
测定结果 (μg/L)	1	15.0	19.9	45.6	/
	2	14.9	19.9	44.3	/
	3	14.9	20.0	45.0	/
	4	15.0	19.7	44.8	/
	5	15.0	20.3	45.4	/
	6	15.0	20.3	45.8	/
平均值 \bar{x}_i (μg/L)		15.0	20.0	45.2	/
标准偏差 S (μg/L)		0.052	0.24	0.56	/

相对标准偏差 RSD (%)	0.35	1.2	1.2	/
标准样品浓度 (μg/L)	14.9	20.0	45.0	/
相对误差 RE (%)	0.67	0	0.44	/

表 A.1-4-3-9 离子色谱法碳酸盐淋洗体系准确度测试数据（有证标准物质）

验证单位：佛山市顺德生态环境监测站 测试日期：2024 年 11 月 7-8 日

序号		配制标准溶液			备注
		浓度 1(14.9 μg/L)	浓度 2 (20.0 μg/L)	浓度 3 (45.0 μg/L)	
测定结果 (μg/L)	1	15.3	20.1	47.5	/
	2	15.5	20.5	47.5	/
	3	15.7	20.4	46.2	/
	4	15.4	20.5	46.6	/
	5	15.5	20.7	46.6	/
	6	15.6	20.6	46.6	/
平均值 \bar{x}_i (μg/L)		15.5	20.5	46.8	/
标准偏差 S (μg/L)		0.14	0.21	0.54	/
相对标准偏差 RSD (%)		0.90	1.0	1.2	/
标准样品浓度 (μg/L)		14.9	20.0	45.0	/
相对误差 RE (%)		4.0	2.5	4.0	/

表 A.1-4-3-10 离子色谱法碳酸盐淋洗体系准确度测试数据（有证标准物质）

验证单位：成都市污染源监测中心彭州监测站 测试日期：2024 年 11 月 4-6 日

序号		配制标准溶液			备注
		浓度 1(14.9 μg/L)	浓度 2 (20.0 μg/L)	浓度 3 (45.0 μg/L)	
测定结果 (μg/L)	1	14.6	20.3	45.3	/
	2	14.5	20.6	46.0	/
	3	14.7	20.7	46.2	/
	4	14.7	20.9	45.2	/
	5	14.7	20.7	45.7	/
	6	14.8	20.1	45.8	/
平均值 \bar{x}_i (μg/L)		14.7	20.6	45.7	/
标准偏差 S (μg/L)		0.10	0.29	0.39	/
相对标准偏差 RSD (%)		0.68	1.4	0.85	/
标准样品浓度 (μg/L)		14.9	20.0	45.0	/
相对误差 RE (%)		-1.3	3.0	1.6	/

表 A.1-4-3-11 离子色谱法碳酸盐淋洗体系准确度测试数据（有证标准物质）

验证单位：成都市污染源监测中心锦江监测站 测试日期：2024 年 12 月 17-25 日

序号		配制标准溶液			备注
		浓度 1(14.9 μg/L)	浓度 2 (20.0 μg/L)	浓度 3 (45.0 μg/L)	

测定结果 ($\mu\text{g/L}$)	1	14.6	20.1	45.2	/
	2	14.6	20.4	46.6	/
	3	14.6	20.2	45.6	/
	4	15.2	19.0	44.7	/
	5	14.8	19.0	44.7	/
	6	14.4	20.2	46.6	/
平均值 \bar{x}_i ($\mu\text{g/L}$)		14.7	19.8	45.6	/
标准偏差 S ($\mu\text{g/L}$)		0.28	0.64	0.87	/
相对标准偏差 RSD (%)		1.9	3.2	1.9	/
标准样品浓度 ($\mu\text{g/L}$)		14.9	20.0	45.0	/
相对误差 RE (%)		-1.3	-1.0	1.3	/

表 A.1-4-3-12 离子色谱法碳酸盐淋洗体系准确度测试数据（有证标准物质）

验证单位：北京北化恒泰检测技术有限公司 测试日期：2025 年 2 月 19 日

序号		配制标准溶液			备注
		浓度 1(14.9 $\mu\text{g/L}$)	浓度 2 (20.0 $\mu\text{g/L}$)	浓度 3 (45.0 $\mu\text{g/L}$)	
测定结果 ($\mu\text{g/L}$)	1	16.0	21.6	46.6	/
	2	16.3	21.4	46.8	/
	3	16.3	21.5	46.4	/
	4	15.8	21.2	47.2	/
	5	16.0	21.5	46.8	/
	6	15.7	21.3	46.9	/
平均值 \bar{x}_i ($\mu\text{g/L}$)		16.0	21.4	46.8	/
标准偏差 S ($\mu\text{g/L}$)		0.25	0.15	0.27	/
相对标准偏差 RSD (%)		1.6	0.70	0.58	/
标准样品浓度 ($\mu\text{g/L}$)		14.9	20.0	45.0	/
相对误差 RE (%)		7.4	7.0	4.0	/

A.1.4.3.3 实际样品

各验证实验室采用适用范围内统一实际样品，样品类型包括地表水、地下水、生活污水和工业废水，采取实际样品基体加标进行验证，按全程序每个样品平行测定 6 次，分别计算各浓度样品测定的平均值、标准偏差、相对标准偏差和加标回收率等参数。

表 A.1-4-3-13 离子色谱法碳酸盐淋洗体系准确度测试数据（实际样品）

验证单位：重庆市生态环境监测中心 测试日期：2024 年 11 月 29 日-12 月 2 日

样品类型		地表水		地下水		生活污水		工业废水	
		原样	加标样	原样	加标样	原样	加标样	原样	加标样
测定结果 ($\mu\text{g/L}$)	1	7.5	14.6	674	1.39×10^3	4.1	7.0	4.83×10^4	1.02×10^5
	2	7.7	14.8	676	1.37×10^3	4.1	7.3	4.78×10^4	1.04×10^5
	3	7.6	13.9	687	1.37×10^3	3.8	7.0	4.76×10^4	1.03×10^5

	4	7.2	14.3	694	1.37×10^3	4.1	7.7	4.82×10^4	1.02×10^5
	5	7.5	14.0	664	1.37×10^3	3.3	7.0	4.79×10^4	1.01×10^5
	6	7.4	14.3	673	1.35×10^3	3.6	7.1	4.81×10^4	1.02×10^5
平均值 \bar{x}_i 、 \bar{y}_i (μg/L)		7.5	14.3	678	1.37×10^3	3.8	7.2	4.80×10^4	1.02×10^5
标准偏差 S (μg/L)		0.17	0.34	11	13	0.33	0.28	2.6×10^2	1.0×10^3
相对标准偏差 $RSD(\%)$		2.3	2.4	1.6	0.95	8.7	3.9	0.54	0.98
加标量 μ (μg/L)		8.0		700		4.0		6.00×10^4	
加标回收率 P (%)		85.0		98.9		85.0		90.0	

表 A.1-4-3-14 离子色谱法碳酸盐淋洗体系准确度测试数据（实际样品）

验证单位：广东省疾病预防控制中心 测试日期：2024 年 10 月 25 日

样品类型		地表水		地下水		生活污水		工业废水	
		原样	加标样	原样	加标样	原样	加标样	原样	加标样
测定结果 (μg/L)	1	7.0	15.6	671	1.33×10^3	4.3	13.6	4.69×10^4	1.05×10^5
	2	7.1	15.9	674	1.32×10^3	4.2	12.4	4.68×10^4	1.07×10^5
	3	6.9	15.3	667	1.32×10^3	4.5	13.6	4.53×10^4	1.05×10^5
	4	6.7	15.6	669	1.31×10^3	4.4	12.7	4.68×10^4	1.04×10^5
	5	7.3	15.4	674	1.33×10^3	4.3	13.9	4.56×10^4	1.05×10^5
	6	7.0	14.7	668	1.32×10^3	4.6	13.5	4.65×10^4	1.03×10^5
平均值 \bar{x}_i 、 \bar{y}_i (μg/L)		7.0	15.4	670	1.32×10^3	4.4	13.3	4.63×10^4	1.05×10^5
标准偏差 S (μg/L)		0.20	0.41	3.0	7.5	0.15	0.59	6.9×10^2	1.3×10^3
相对标准偏差 $RSD(\%)$		2.9	2.7	0.45	0.57	3.4	4.4	1.5	1.2
加标量 μ (μg/L)		8.0		660		10.0		5.95×10^4	
加标回收率 P (%)		105		98.5		89.0		98.7	

表 A.1-4-3-15 离子色谱法碳酸盐淋洗体系准确度测试数据（实际样品）

验证单位：佛山市顺德生态环境监测站 测试日期：2024 年 11 月 8-10 日

样品类型		地表水		地下水		生活污水		工业废水	
		原样	加标样	原样	加标样	原样	加标样	原样	加标样
测定结果 (μg/L)	1	6.7	14.1	718	1.45×10^3	4.2	11.3	4.96×10^4	7.90×10^4
	2	6.6	14.5	720	1.46×10^3	4.3	11.9	4.86×10^4	7.85×10^4
	3	6.6	14.1	718	1.44×10^3	4.4	11.6	4.88×10^4	7.80×10^4
	4	6.5	14.2	732	1.46×10^3	4.4	11.1	4.85×10^4	7.85×10^4
	5	6.6	14.0	739	1.44×10^3	4.8	11.9	4.86×10^4	7.90×10^4
	6	6.5	14.1	742	1.46×10^3	4.8	11.6	4.88×10^4	7.80×10^4
平均值 \bar{x}_i 、 \bar{y}_i (μg/L)		6.6	14.2	728	1.45×10^3	4.5	11.6	4.88×10^4	7.85×10^4
标准偏差 S (μg/L)		0.075	0.18	11	9.8	0.26	0.32	4.0×10^2	4.5×10^2
相对标准偏差 $RSD(\%)$		1.1	1.3	1.5	0.68	5.8	2.8	0.82	0.57
加标量 μ (μg/L)		8.6		654		7.0		2.83×10^4	
加标回收率 P (%)		88.4		110		101		105	

表 A.1-4-3-16 离子色谱法碳酸盐淋洗体系准确度测试数据（实际样品）

验证单位：成都市污染源监测中心彭州监测站 测试日期：2024 年 11 月 4-6 日

样品类型		地表水		地下水		生活污水		工业废水	
		原样	加标样	原样	加标样	原样	加标样	原样	加标样
测定结果 ($\mu\text{g/L}$)	1	6.9	12.2	737	1.13×10^3	3.2	5.4	5.02×10^4	8.48×10^4
	2	6.6	12.4	739	1.14×10^3	3.3	5.2	5.01×10^4	8.40×10^4
	3	7.2	12.2	737	1.15×10^3	3.2	5.4	5.01×10^4	8.43×10^4
	4	7.1	12.2	737	1.15×10^3	3.6	5.0	4.97×10^4	8.39×10^4
	5	7.1	12.2	737	1.14×10^3	3.3	5.2	5.05×10^4	8.50×10^4
	6	7.1	12.0	720	1.15×10^3	3.4	5.5	5.02×10^4	8.43×10^4
平均值 $\overline{x_i}$ 、 $\overline{y_i}$ ($\mu\text{g/L}$)		7.0	12.2	734	1.14×10^3	3.3	5.3	5.01×10^4	8.44×10^4
标准偏差 S ($\mu\text{g/L}$)		0.22	0.13	7.1	8.2	0.15	0.18	2.6×10^2	4.4×10^2
相对标准偏差 $RSD(\%)$		3.1	1.1	0.97	0.72	4.5	3.4	0.52	0.52
加标量 μ ($\mu\text{g/L}$)		5.0		350		2.0		3.00×10^4	
加标回收率 P (%)		104		116		100		114	

表 A.1-4-3-17 离子色谱法碳酸盐淋洗体系准确度测试数据（实际样品）

验证单位：成都市污染源监测中心锦江监测站 测试日期：2024 年 12 月 17-25 日

样品类型		地表水		地下水		生活污水		工业废水	
		原样	加标样	原样	加标样	原样	加标样	原样	加标样
测定结果 ($\mu\text{g/L}$)	1	6.7	16.3	657	1.65×10^3	3.0	7.5	4.54×10^4	9.37×10^4
	2	6.8	16.6	660	1.64×10^3	2.7	7.7	4.67×10^4	9.66×10^4
	3	6.6	16.4	658	1.62×10^3	2.7	7.9	4.54×10^4	9.39×10^4
	4	6.6	16.3	665	1.64×10^3	2.6	7.3	4.67×10^4	9.36×10^4
	5	7.2	16.5	662	1.64×10^3	3.2	7.9	4.69×10^4	9.52×10^4
	6	7.1	16.7	660	1.64×10^3	3.2	7.6	4.57×10^4	9.26×10^4
平均值 $\overline{x_i}$ 、 $\overline{y_i}$ ($\mu\text{g/L}$)		6.8	16.5	660	1.64×10^3	2.9	7.6	4.61×10^4	9.43×10^4
标准偏差 S ($\mu\text{g/L}$)		0.26	0.16	2.9	9.8	0.27	0.23	7.1×10^2	1.4×10^3
相对标准偏差 $RSD(\%)$		3.8	0.97	0.44	0.60	9.3	3.0	1.5	1.5
加标量 μ ($\mu\text{g/L}$)		10.0		1000		5.0		5.00×10^4	
加标回收率 P (%)		97.0		98.0		94.0		96.4	

表 A.1-4-3-18 离子色谱法碳酸盐淋洗体系准确度测试数据（实际样品）

验证单位：北京北化恒泰检测技术有限公司 测试日期：2025 年 2 月 19 日

样品类型		地表水		地下水		生活污水		工业废水	
		原样	加标样	原样	加标样	原样	加标样	原样	加标样
测定结果 ($\mu\text{g/L}$)	1	7.5	16.6	693	1.32×10^3	ND	71.2	5.09×10^4	9.29×10^4
	2	7.2	17.0	692	1.33×10^3	ND	70.3	5.06×10^4	9.40×10^4
	3	7.6	15.7	699	1.33×10^3	ND	69.6	5.08×10^4	9.38×10^4

	4	7.3	16.0	690	1.32×10^3	ND	68.6	5.07×10^4	9.38×10^4
	5	7.5	16.1	694	1.32×10^3	ND	68.7	4.86×10^4	9.41×10^4
	6	7.2	16.2	696	1.32×10^3	ND	68.6	4.95×10^4	9.48×10^4
平均值 \bar{x}_i 、 \bar{y}_i (μg/L)		7.4	16.3	694	1.32×10^3	ND	69.5	5.02×10^4	9.39×10^4
标准偏差 S (μg/L)		0.17	0.46	3.2	5.2	0	1.1	9.3×10^2	6.1×10^2
相对标准偏差 $RSD(\%)$		2.3	2.8	0.46	0.39	0	1.6	1.9	0.65
加标量 μ (μg/L)		10.0		700		70.0		5.00×10^4	
加标回收率 P (%)		89.0		89.4		99.3		87.4	

A.2 方法验证数据汇总

A.2.1 方法检出限、测定下限汇总

表 A.2-1-1 方法检出限、测定下限数据汇总表

实验室 编号	高效液相色谱-质谱法		离子色谱法			
			氢氧根淋洗体系		碳酸盐淋洗体系	
	检出限 (μg/L)	测定下限 (μg/L)	检出限 (μg/L)	测定下限 (μg/L)	检出限 (μg/L)	测定下限 (μg/L)
1	0.04	0.16	/	/	/	/
2	0.02	0.08	/	/	/	/
3	0.05	0.20	/	/	/	/
4	0.05	0.20	/	/	/	/
5	0.05	0.20	/	/	/	/
6	0.05	0.20	/	/	/	/
7	/	/	0.5	2.0	/	/
8	/	/	0.5	2.0	/	/
9	/	/	0.5	2.0	/	/
10	/	/	0.3	1.2	/	/
11	/	/	0.3	1.2	/	/
12	/	/	0.5	2.0	/	/
13	/	/	/	/	0.5	2.0
14	/	/	/	/	0.4	1.6
15	/	/	/	/	0.2	0.8
16	/	/	/	/	0.2	0.8
17	/	/	/	/	0.4	1.6
18	/	/	/	/	0.5	2.0

结论：6家实验室采用高效液相色谱-质谱法测定高氯酸盐的方法检出限最大值为0.05 μg/L，根据最终检出限取各验证实验室最大值的规定，本标准拟规定当进样体积为10 μL时，高氯酸盐高效液相色谱-质谱法的方法检出限为0.05 μg/L，测定下限为0.20 μg/L。

6家实验室采用离子色谱法氢氧根淋洗体系测定高氯酸盐的方法检出限最大值为0.5

μg/L, 根据最终检出限取各验证实验室最大值的规定, 本标准拟规定当进样体积为 1 mL 时, 高氯酸盐离子色谱法氢氧根淋洗体系的方法检出限为 0.5 μg/L, 测定下限为 2.0 μg/L。

6 家实验室采用离子色谱法碳酸盐淋洗体系测定高氯酸盐的方法检出限最大值为 0.5 μg/L, 根据最终检出限取各验证实验室最大值的规定, 本标准拟规定当进样体积为 1mL 时, 高氯酸盐离子色谱法碳酸盐淋洗体系的方法检出限为 0.5 μg/L, 测定下限为 2.0 μg/L。

A.2.2 方法精密度数据汇总

A.2.2.1 高效液相色谱-质谱法方法精密度数据汇总

A.2.2.1.1 标准溶液

表 A.2-2-1-1 高效液相色谱-质谱法精密度测试数据汇总表（标准溶液）

实验室编号		浓度 1 (0.20 μg/L)			浓度 2 (2.00 μg/L)			浓度 3 (18.0 μg/L)		
		\bar{x}_i	s_i	RSD_i (%)	\bar{x}_i	s_i	RSD_i (%)	\bar{x}_i	s_i	RSD_i (%)
测定结果 (μg/L)	1	0.20	0.015	7.5	2.00	0.16	8.0	17.6	0.43	2.4
	2	0.22	0.015	6.8	1.84	0.021	1.1	18.4	0.18	0.98
	3	0.18	0.013	7.2	1.91	0.060	3.1	18.4	0.47	2.6
	4	0.23	0.015	6.5	1.89	0.067	3.6	18.4	0.26	1.4
	5	0.20	0.0084	4.2	1.92	0.040	2.1	18.7	0.17	0.91
	6	0.22	0.019	8.6	2.02	0.049	2.4	17.1	0.84	4.9
$\bar{\bar{x}}$ (μg/L)		0.21			1.93			18.1		
S' (μg/L)		0.018			0.068			0.61		
RSD' (%)		8.6			3.5			3.4		
重复性限 r (μg/L)		0.04			0.22			1.3		
再现性限 R (μg/L)		0.06			0.28			2.1		

小结: 高效液相色谱-质谱法, 6 家实验室分别对高氯酸盐浓度为 0.20 μg/L、2.00 μg/L 和 18.0 μg/L 的统一标准溶液进行了 6 次重复测定: 实验室内相对标准偏差范围分别为 4.2%~8.6%, 1.1%~8.0%, 0.91%~4.9%; 实验室间相对标准偏差分别为 8.6%, 3.5%, 3.4%; 重复性限分别为 0.04 μg/L, 0.22 μg/L, 1.3μg/L; 再现性限分别为 0.06 μg/L, 0.28 μg/L, 2.1μg/L。

A.2.2.1.2 有证标准物质

表 A.2-2-1-2 高效液相色谱-质谱法精密度测试数据汇总表（有证标准物质）

实验室编号		浓度 1 (14.9 μg/L)			浓度 2 (20.0 μg/L)			浓度 3 (45.0 μg/L)		
		\bar{x}_i	s_i	RSD_i (%)	\bar{x}_i	s_i	RSD_i (%)	\bar{x}_i	s_i	RSD_i (%)
测定结果	1	15.2	0.29	1.9	19.3	0.33	1.7	43.0	0.33	0.77

(μg/L)	2	17.1	0.16	0.94	20.9	0.16	0.77	47.6	0.70	1.5
	3	14.9	0.39	2.6	19.8	0.45	2.3	46.7	0.88	1.9
	4	15.0	0.28	1.9	20.2	0.47	2.3	45.3	1.3	2.9
	5	14.0	0.35	2.5	20.6	0.49	2.4	45.4	0.78	1.7
	6	15.6	0.66	4.2	20.8	0.88	4.2	45.5	1.3	2.9
\bar{x} (μg/L)	15.3				20.3			45.6		
S' (μg/L)	1.0				0.63			1.6		
RSD' (%)	6.5				3.1			3.5		
重复性限 r (μg/L)	1.1				1.4			2.6		
再现性限 R (μg/L)	3.0				2.2			5.0		

小结：高效液相色谱-质谱法，6家实验室分别对高氯酸盐浓度为 14.9 μg/L、20.0 μg/L 和 45.0 μg/L 的统一有证标准物质进行了 6 次重复测定：实验室内相对标准偏差范围分别为 0.94%~4.2%，0.77%~4.2%，0.77%~2.9%；实验室间相对标准偏差分别为 6.5%，3.1%，3.5%；重复性限分别为 1.1 μg/L，1.4 μg/L，2.6 μg/L；再现性限分别为 3.0 μg/L，2.2 μg/L，5.0 μg/L。

A.2.2.1.3 实际样品

表 A.2-2-1-3 高效液相色谱-质谱法精密度测试数据汇总表（实际样品）

实验室编号		地表水			地下水		
		\bar{x}_i	s_i	RSD_i (%)	\bar{x}_i	s_i	RSD_i (%)
测定结果 (μg/L)	1	7.22	0.11	1.5	676	12	1.8
	2	7.58	0.13	1.7	691	6.9	1.0
	3	7.74	0.10	1.3	674	13	1.9
	4	7.11	0.10	1.4	622	14	2.3
	5	6.93	0.13	1.9	669	8.5	1.3
	6	7.52	0.26	3.5	646	17	2.6
\bar{x} (μg/L)		7.35			663		
S' (μg/L)		0.31			25		
RSD' (%)		4.2			3.8		
重复性限 r (μg/L)		0.42			35		
再现性限 R (μg/L)		0.95			76		
实验室编号		生活污水			工业废水		
		\bar{x}_i	s_i	RSD_i (%)	\bar{x}_i	s_i	RSD_i (%)
测定结果 (μg/L)	1	2.96	0.035	1.2	4.94×10^4	2.4×10^3	4.9
	2	2.60	0.029	1.1	4.67×10^4	4.2×10^2	0.90
	3	2.91	0.10	3.4	4.71×10^4	8.1×10^2	1.7
	4	2.68	0.052	1.9	5.33×10^4	1.2×10^3	2.3
	5	2.27	0.070	3.1	5.02×10^4	1.5×10^3	3.0
	6	2.89	0.10	3.5	4.90×10^4	1.7×10^3	3.5

\bar{x} (μg/L)	2.72	4.93×10^4
S' (μg/L)	0.26	2.4×10^3
RSD' (%)	9.6	4.9
重复性限 r (μg/L)	0.20	4.1×10^3
再现性限 R (μg/L)	0.75	7.7×10^3

小结：高效液相色谱-质谱法，6家实验室对高氯酸盐平均测定浓度范围分别为 6.93 μg/L~7.74 μg/L，622 μg/L~691 μg/L，2.27 μg/L~2.96 μg/L 和 4.67×10^4 μg/L~ 5.33×10^4 μg/L 的统一地表水、地下水、生活污水和工业废水（烟花爆竹企业循环池水）样品，进行了 6 次重复测定：实验室内相对标准偏差范围分别为 1.3%~3.5%，1.0%~2.6%，1.1%~3.5%，0.90%~4.9%；实验室间相对标准偏差分别为 4.2%，3.8%，9.6%，4.9%；重复性限分别为 0.42 μg/L，35 μg/L，0.20 μg/L， 4.1×10^3 μg/L；再现性限分别为 0.95 μg/L，76 μg/L，0.75 μg/L， 7.7×10^3 μg/L。

A.2.2.1.4 精密度数据结果汇总

表 A.2-2-1-4 高效液相色谱-质谱法精密度测试数据结果汇总表

样品类型		浓度 (μg/L)	实验室内相对标准偏差 (%)	实验室间相对标准偏差 (%)	重复性限 (μg/L)	再现性限 (μg/L)
标准溶液		0.20	4.2~8.6	8.6	0.04	0.06
		2.00	1.1~8.0	3.5	0.22	0.28
		18.0	0.91~4.9	3.4	1.3	2.1
有证标准物质		14.9	0.94~4.2	6.5	1.1	3.0
		20.0	0.77~4.2	3.1	1.4	2.2
		45.0	0.77~2.9	3.5	2.6	5.0
实际样品	地表水	6.93~7.74	1.3~3.5	4.2	0.42	0.95
	地下水	622~691	1.0~2.6	3.8	35	76
	生活污水	2.27~2.96	1.1~3.5	9.6	0.20	0.75
	工业废水	4.67×10^4 ~ 5.33×10^4	0.90~4.9	4.9	4.1×10^3	7.7×10^3

结论：高效液相色谱-质谱法，6家实验室分别对高氯酸盐浓度为 0.20 μg/L、2.00 μg/L 和 18.0 μg/L 的统一标准溶液进行了 6 次重复测定：实验室内相对标准偏差范围分别为 4.2%~8.6%，1.1%~8.0%，0.91%~4.9%；实验室间相对标准偏差分别为 8.6%，3.5%，3.4%；重复性限分别为 0.04 μg/L，0.22 μg/L，1.3 μg/L；再现性限分别为 0.06 μg/L，0.28 μg/L，2.1 μg/L。

6家实验室分别对高氯酸盐浓度为 14.9 μg/L、20.0 μg/L 和 45.0 μg/L 的统一有证标准物质进行了 6 次重复测定：实验室内相对标准偏差范围分别为 0.94%~4.2%，0.77%~4.2%，0.77%~2.9%；实验室间相对标准偏差分别为 6.5%，3.1%，3.5%；重复性限分别为 1.1 μg/L，1.4 μg/L，2.6 μg/L；再现性限分别为 3.0 μg/L，2.2 μg/L，5.0 μg/L。

6 家实验室对高氯酸盐平均测定浓度范围分别为 6.93 $\mu\text{g/L}$ ~7.74 $\mu\text{g/L}$, 622 $\mu\text{g/L}$ ~691 $\mu\text{g/L}$, 2.27 $\mu\text{g/L}$ ~2.96 $\mu\text{g/L}$ 和 $4.67\times 10^4\mu\text{g/L}$ ~ $5.33\times 10^4\mu\text{g/L}$ 的统一地表水、地下水、生活污水和工业废水（烟花爆竹企业循环池水）样品, 进行了 6 次重复测定: 实验室内相对标准偏差范围分别为 1.3%~3.5%, 1.0%~2.6%, 1.1%~3.5%, 0.90%~4.9%; 实验室间相对标准偏差分别为 4.2%, 3.8%, 9.6%, 4.9%; 重复性限分别为 0.42 $\mu\text{g/L}$, 35 $\mu\text{g/L}$, 0.20 $\mu\text{g/L}$, $4.1\times 10^3\mu\text{g/L}$; 再现性限分别为 0.95 $\mu\text{g/L}$, 76 $\mu\text{g/L}$, 0.75 $\mu\text{g/L}$, $7.7\times 10^3\mu\text{g/L}$ 。

A.2.2.2 离子色谱法氢氧根淋洗体系方法精密度数据汇总

A.2.2.2.1 标准溶液

表 A.2-2-2-1 离子色谱法氢氧根淋洗体系方法精密度测试数据汇总表（标准溶液）

实验室编号		浓度 1 (2.0 $\mu\text{g/L}$)			浓度 2 (20.0 $\mu\text{g/L}$)			浓度 3 (180 $\mu\text{g/L}$)		
		\bar{x}_i	s_i	RSD_i (%)	\bar{x}_i	s_i	RSD_i (%)	\bar{x}_i	s_i	RSD_i (%)
测定结果 ($\mu\text{g/L}$)	7	2.1	0.16	7.6	19.5	0.87	4.5	191	1.2	0.63
	8	1.8	0.18	10	19.9	0.25	1.3	180	0.41	0.23
	9	2.0	0.14	7.0	19.1	0.69	3.6	181	0.75	0.41
	10	2.1	0.052	2.5	19.5	$\frac{0.07}{5}$	0.38	180	0.41	0.23
	11	1.8	0.055	3.1	18.8	0.41	2.2	179	2.1	1.2
	12	2.0	0.16	8.0	20.5	0.41	2.0	180	0	0
\bar{x} ($\mu\text{g/L}$)		2.0			19.6			182		
S' ($\mu\text{g/L}$)		0.14			0.60			4.5		
RSD' (%)		7.0			3.1			2.5		
重复性限 r ($\mu\text{g/L}$)		0.4			1.5			3.0		
再现性限 R ($\mu\text{g/L}$)		0.5			2.1			13		

小结: 离子色谱法氢氧根淋洗体系, 6家实验室分别对高氯酸盐浓度为 2.0 $\mu\text{g/L}$ 、20.0 $\mu\text{g/L}$ 和 180 $\mu\text{g/L}$ 的统一标准溶液进行了 6 次重复测定: 实验室内相对标准偏差范围分别为 2.5%~10%, 0.38%~4.5%, 0%~1.2%; 实验室间相对标准偏差分别为 7.0%, 3.1%, 2.5%; 重复性限分别为 0.4 $\mu\text{g/L}$, 1.5 $\mu\text{g/L}$, 3.0 $\mu\text{g/L}$; 再现性限分别为 0.5 $\mu\text{g/L}$, 2.1 $\mu\text{g/L}$, 13 $\mu\text{g/L}$ 。

A.2.2.2.2 有证标准物质

表 A.2-2-2-2 离子色谱法氢氧根淋洗体系精密度测试数据汇总表（有证标准物质）

实验室编号		浓度 1 (14.9 $\mu\text{g/L}$)			浓度 2 (20.0 $\mu\text{g/L}$)			浓度 3 (45.0 $\mu\text{g/L}$)		
		\bar{x}_i	s_i	RSD_i (%)	\bar{x}_i	s_i	RSD_i (%)	\bar{x}_i	s_i	RSD_i (%)
测定结果 ($\mu\text{g/L}$)	7	14.7	0.81	5.5	19.6	1.1	5.6	44.1	0.36	0.82
	8	17.1	0.16	0.94	20.9	0.16	0.77	47.6	0.70	1.5

	9	14.5	0.76	5.2	19.3	0.47	2.4	43.0	0.29	0.67
	10	14.8	0.11	0.74	19.6	0.12	0.61	44.8	0.15	0.33
	11	14.6	0.14	0.96	18.9	0.25	1.3	43.8	0.58	1.3
	12	15.4	0.041	0.27	20.5	0.098	0.48	45.4	0.082	0.18
\bar{x} (μg/L)	15.2			19.8			44.8			
S' (μg/L)	0.99			0.75			1.6			
RSD' (%)	6.5			3.8			3.6			
重复性限 r (μg/L)	1.3			1.4			1.2			
再现性限 R (μg/L)	3.0			2.5			4.6			

小结：离子色谱法氢氧根淋洗体系，6家实验室分别对高氯酸盐浓度为14.9 μg/L、20.0 μg/L 和 45.0 μg/L 的统一有证标准物质进行了 6 次重复测定：实验室内相对标准偏差范围分别为 0.27%~5.5%，0.48%~5.6%，0.18%~1.5%；实验室间相对标准偏差分别为 6.5%，3.8%，3.6%；重复性限分别为 1.3 μg/L，1.4 μg/L，1.2 μg/L；再现性限分别为 3.0 μg/L，2.5 μg/L，4.6 μg/L。

A.2.2.2.3 实际样品

表 A.2-2-2-3 离子色谱法氢氧根淋洗体系精密度测试数据汇总表（实际样品）

实验室编号		地表水			地下水		
		\bar{x}_i	s_i	RSD_i (%)	\bar{x}_i	s_i	RSD_i (%)
测定结果 (μg/L)	7	7.2	0.14	1.9	718	13	1.8
	8	6.6	0.23	3.5	653	1.9	0.30
	9	7.5	0.18	2.4	659	2.1	0.32
	10	6.4	0.19	3.0	660	3.2	0.48
	11	7.0	0.082	1.2	658	3	0.46
	12	6.8	0.29	4.3	704	1.4	0.20
\bar{x} (μg/L)		6.9			675		
S' (μg/L)		0.4			28		
RSD' (%)		5.8			4.1		
重复性限 r (μg/L)		0.6			16		
再现性限 R (μg/L)		1.2			80		
实验室编号		生活污水			工业废水		
		\bar{x}_i	s_i	RSD_i (%)	\bar{x}_i	s_i	RSD_i (%)
测定结果 (μg/L)	7	3.1	0.15	4.8	4.83×10^4	7.0×10^2	1.4
	8	1.5	0.13	8.7	4.56×10^4	5.0×10^2	1.1
	9	3.7	0.14	3.8	4.54×10^4	9.6×10^2	2.1
	10	3.5	0.13	3.7	4.42×10^4	1.8×10^2	0.41
	11	2.3	0.041	1.8	4.67×10^4	9.8×10^2	2.1
	12	2.7	0.27	10	4.92×10^4	9.5×10^2	1.9
\bar{x} (μg/L)		2.8			4.66×10^4		

S' (μg/L)	0.82	1.9×10 ³
RSD' (%)	29	4.1
重复性限 r (μg/L)	0.4	2.2×10 ³
再现性限 R (μg/L)	2.3	5.7×10 ³

小结：离子色谱法氢氧根淋洗体系，6家实验室对高氯酸盐平均测定浓度范围分别为 6.4 μg/L~7.5 μg/L，653 μg/L~718 μg/L，1.5 μg/L~3.7 μg/L 和 4.42×10⁴ μg/L~4.92×10⁴ μg/L 的统一地表水、地下水、生活污水和工业废水（烟花爆竹企业循环池水）样品，进行了 6 次重复测定：实验室内相对标准偏差范围分别为 1.2%~4.3%，0.20%~1.8%，1.8%~10%，0.41%~2.1%；实验室间相对标准偏差分别为 5.8%，4.1%，29%，4.1%；重复性限分别为 0.6 μg/L，16 μg/L，0.4 μg/L，2.2×10³ μg/L；再现性限分别为 1.2 μg/L，80 μg/L，2.3 μg/L，5.7×10³ μg/L。

A.2.2.2.4 精密度数据结果汇总

表 A.2-2-2-4 离子色谱法氢氧根淋洗体系精密度测试数据结果汇总表

样品类型		浓度 (μg/L)	实验室内相对标准偏差 (%)	实验室间相对标准偏差 (%)	重复性限 (μg/L)	再现性限 (μg/L)
标准溶液		2.0	2.5~10	7.0	0.4	0.5
		20.0	0.38~4.5	3.1	1.5	2.1
		180	0~1.2	2.5	3.0	13
有证标准物质		14.9	0.27~5.5	6.5	1.3	3.0
		20.0	0.48~5.6	3.8	1.4	2.5
		45.0	0.18~1.5	3.6	1.2	4.6
实际样品	地表水	6.4~7.5	1.2~4.3	5.8	0.6	1.2
	地下水	653~718	0.20~1.8	4.1	16	80
	生活污水	1.5~3.7	1.8~10	29	0.4	2.3
	工业废水	4.42×10 ⁴ ~ 4.92×10 ⁴	0.41~2.1	4.1	2.2×10 ³	5.7×10 ³

结论：离子色谱法氢氧根淋洗体系，6家实验室分别对高氯酸盐浓度为 2.0 μg/L、20.0 μg/L 和 180 μg/L 的统一标准溶液进行了 6 次重复测定：实验室内相对标准偏差范围分别为 2.5%~10%，0.38%~4.5%，0%~1.2%；实验室间相对标准偏差分别为 7.0%，3.1%，2.5%；重复性限分别为 0.4 μg/L，1.5 μg/L，3.0 μg/L；再现性限分别为 0.5 μg/L，2.1 μg/L，13 μg/L。

6家实验室分别对高氯酸盐浓度为14.9 μg/L、20.0 μg/L 和 45.0 μg/L 的统一有证标准物质进行了 6 次重复测定：实验室内相对标准偏差范围分别为 0.27%~5.5%，0.48%~5.6%，0.18%~1.5%；实验室间相对标准偏差分别为 6.5%，3.8%，3.6%；重复性限分别为 1.3 μg/L，1.4 μg/L，1.2 μg/L；再现性限分别为 3.0 μg/L，2.5 μg/L，4.6 μg/L。

6 家实验室对高氯酸盐平均测定浓度范围分别为 6.4 $\mu\text{g/L}$ ~7.5 $\mu\text{g/L}$, 653 $\mu\text{g/L}$ ~718 $\mu\text{g/L}$, 1.5 $\mu\text{g/L}$ ~3.7 $\mu\text{g/L}$ 和 $4.42\times 10^4\mu\text{g/L}$ ~ $4.92\times 10^4\mu\text{g/L}$ 的统一地表水、地下水、生活污水和工业废水（烟花爆竹企业循环池水）样品, 进行了 6 次重复测定: 实验室内相对标准偏差范围分别为 1.2%~4.3%, 0.20%~1.8%, 1.8%~10%, 0.41%~2.1%; 实验室间相对标准偏差分别为 5.8%, 4.1%, 29%, 4.1%; 重复性限分别为 0.6 $\mu\text{g/L}$, 16 $\mu\text{g/L}$, 0.4 $\mu\text{g/L}$, $2.2\times 10^3\mu\text{g/L}$; 再现性限分别为 1.2 $\mu\text{g/L}$, 80 $\mu\text{g/L}$, 2.3 $\mu\text{g/L}$, $5.7\times 10^3\mu\text{g/L}$ 。

A.2.2.3 离子色谱法碳酸盐淋洗体系方法精密度数据汇总

A.2.2.3.1 标准溶液

表 A.2-2-3-1 离子色谱法碳酸盐淋洗体系精密度测试数据汇总表（标准溶液）

实验室编号		浓度 1 (2.0 $\mu\text{g/L}$)			浓度 2 (20.0 $\mu\text{g/L}$)			浓度 3 (180 $\mu\text{g/L}$)		
		\bar{x}_i	s_i	RSD_i (%)	\bar{x}_i	s_i	RSD_i (%)	\bar{x}_i	s_i	RSD_i (%)
测定结果 ($\mu\text{g/L}$)	13	2.0	0.10	5.0	19.9	0.80	4.0	182	0.55	0.30
	14	2.0	0.098	4.9	19.8	0.33	1.7	180	0.84	0.47
	15	2.1	0.075	3.6	18.7	0.04 1	0.22	174	0.82	0.47
	16	2.0	0.084	4.2	20.6	0.19	0.92	184	3.4	1.8
	17	2.0	0.10	5.0	20.6	0.39	1.9	174	0.41	0.24
	18	2.0	0.10	5.0	20.5	0.29	1.4	187	0.41	0.22
\bar{x} ($\mu\text{g/L}$)		2.0			20.0			180		
S' ($\mu\text{g/L}$)		0.041			0.74			5.3		
RSD' (%)		2.0			3.7			2.9		
重复性限 r ($\mu\text{g/L}$)		0.3			1.2			4.2		
再现性限 R ($\mu\text{g/L}$)		0.3			2.3			15		

小结: 离子色谱法碳酸盐淋洗体系, 6家实验室分别对高氯酸盐浓度为 2.0 $\mu\text{g/L}$ 、20.0 $\mu\text{g/L}$ 和 180 $\mu\text{g/L}$ 的统一标准溶液进行了 6 次重复测定: 实验室内相对标准偏差范围分别为 3.6%~5.0%, 0.22%~4.0%, 0.22%~1.8%; 实验室间相对标准偏差分别为 2.0%, 3.7%, 2.9%; 重复性限分别为 0.3 $\mu\text{g/L}$, 1.2 $\mu\text{g/L}$, 4.2 $\mu\text{g/L}$; 再现性限分别为 0.3 $\mu\text{g/L}$, 2.3 $\mu\text{g/L}$, 15 $\mu\text{g/L}$ 。

A.2.2.3.2 有证标准物质

表 A.2-2-3-2 离子色谱法碳酸盐淋洗体系精密度测试数据汇总表（有证标准物质）

实验室编号		浓度 1 (14.9 $\mu\text{g/L}$)			浓度 2 (20.0 $\mu\text{g/L}$)			浓度 3 (45.0 $\mu\text{g/L}$)		
		\bar{x}_i	s_i	RSD_i (%)	\bar{x}_i	s_i	RSD_i (%)	\bar{x}_i	s_i	RSD_i (%)
测定结果 ($\mu\text{g/L}$)	13	15.5	0.23	1.5	20.9	0.49	2.3	45.7	0.41	0.90
	14	15.0	0.052	0.35	20.0	0.24	1.2	45.2	0.56	1.2

	15	15.5	0.14	0.90	20.5	0.21	1.0	46.8	0.54	1.2
	16	14.7	0.10	0.68	20.6	0.29	1.4	45.7	0.39	0.85
	17	14.7	0.28	1.9	19.8	0.64	3.2	45.6	0.87	1.9
	18	16.0	0.25	1.6	21.4	0.15	0.70	46.8	0.27	0.58
\bar{x} (μg/L)	15.2				20.5			46.0		
S' (μg/L)	0.52				0.59			0.67		
RSD' (%)	3.4				2.9			1.5		
重复性限 r (μg/L)	0.5				1.1			1.5		
再现性限 R (μg/L)	1.5				1.9			2.3		

小结：离子色谱法碳酸盐淋洗体系，6家实验室分别对高氯酸盐浓度为 14.9 μg/L、20.0 μg/L 和 45.0 μg/L 的统一有证标准物质进行了 6 次重复测定：实验室内相对标准偏差范围分别为 0.35%~1.9%，0.70%~3.2%，0.58%~1.9%；实验室间相对标准偏差分别为 3.4%，2.9%，1.5%；重复性限分别为 0.5 μg/L，1.1 μg/L，1.5 μg/L；再现性限分别为 1.5 μg/L，1.9 μg/L，2.3 μg/L。

A.2.2.3.3 实际样品

表 A.2-2-3-3 离子色谱法碳酸盐淋洗体系精密度测试数据汇总表（实际样品）

实验室编号		地表水			地下水		
		\bar{x}_i	s_i	RSD_i (%)	\bar{x}_i	s_i	RSD_i (%)
测定结果 (μg/L)	13	7.5	0.17	2.3	678	11	1.6
	14	7.0	0.20	2.9	670	3.0	0.45
	15	6.6	0.075	1.1	728	11	1.5
	16	7.0	0.22	3.1	734	7.1	0.97
	17	6.8	0.26	3.8	660	2.9	0.44
	18	7.4	0.17	2.3	694	3.2	0.46
\bar{x} (μg/L)		7.0			694		
S' (μg/L)		0.34			31		
RSD' (%)		4.9			4.5		
重复性限 r (μg/L)		0.5			20		
再现性限 R (μg/L)		1.1			88		
实验室编号		生活污水			工业废水		
		\bar{x}_i	s_i	RSD_i (%)	\bar{x}_i	s_i	RSD_i (%)
测定结果 (μg/L)	13	3.8	0.33	8.7	4.80×10^4	2.6×10^2	0.54
	14	4.4	0.15	3.4	4.63×10^4	6.9×10^2	1.5
	15	4.5	0.26	5.8	4.88×10^4	4.0×10^2	0.82
	16	3.3	0.15	4.5	5.01×10^4	2.6×10^2	0.52
	17	2.9	0.27	9.3	4.61×10^4	7.1×10^2	1.5
	18	3.8	0.12	3.2	5.02×10^4	9.3×10^2	1.9
\bar{x} (μg/L)		3.8			4.82×10^4		

S' (μg/L)	0.62	1.8×10 ³
RSD' (%)	16	3.7
重复性限 r (μg/L)	0.6	1.7×10 ³
再现性限 R (μg/L)	1.8	5.2×10 ³

小结：离子色谱法碳酸盐淋洗体系，6家实验室对高氯酸盐平均测定浓度范围分别为 6.6 μg/L~7.5 μg/L，660 μg/L~734 μg/L，2.9 μg/L~4.5 μg/L 和 4.61×10⁴ μg/L~5.02×10⁴ μg/L 的统一地表水、地下水、生活污水和工业废水（烟花爆竹企业循环池水）样品，进行了 6 次重复测定：实验室内相对标准偏差范围分别为 1.1%~3.8%，0.44%~1.6%，3.2%~9.3%，0.52%~1.9%；实验室间相对标准偏差分别为 4.9%，4.5%，16%，3.7%；重复性限分别为 0.5 μg/L，20 μg/L，0.6 μg/L，1.7×10³ μg/L；再现性限分别为 1.1 μg/L，88 μg/L，1.8 μg/L，5.2×10³ μg/L。

A.2.2.3.4 精密度数据结果汇总

表 A.2-2-3-4 离子色谱法碳酸盐淋洗体系精密度测试数据结果汇总表

样品类型		浓度 (μg/L)	实验室内相对标准偏差 (%)	实验室间相对标准偏差 (%)	重复性限 (μg/L)	再现性限 (μg/L)
标准溶液		2.0	3.6~5.0	2.0	0.3	0.3
		20.0	0.22~4.0	3.7	1.2	2.3
		180	0.22~1.8	2.9	4.2	15
有证标准物质		14.9	0.35~1.9	3.4	0.5	1.5
		20.0	0.70~3.2	2.9	1.1	1.9
		45.0	0.58~1.9	1.5	1.5	2.3
实际样品	地表水	6.6~7.5	1.1~3.8	4.9	0.5	1.1
	地下水	660~734	0.44~1.6	4.5	20	88
	生活污水	2.9~4.5	3.2~9.3	16	0.6	1.8
	工业废水	4.61×10 ⁴ ~5.02×10 ⁴	0.52~1.9	3.7	1.7×10 ³	5.2×10 ³

结论：离子色谱法碳酸盐淋洗体系，6家实验室分别对高氯酸盐浓度为 2.0 μg/L、20.0 μg/L 和 180 μg/L 的统一标准溶液进行了 6 次重复测定：实验室内相对标准偏差范围分别为 3.6%~5.0%，0.22%~4.0%，0.22%~1.8%；实验室间相对标准偏差分别为 2.0%，3.7%，2.9%；重复性限分别为 0.3 μg/L，1.2 μg/L，4.2 μg/L；再现性限分别为 0.3 μg/L，2.3 μg/L，15 μg/L。

6家实验室分别对高氯酸盐浓度为 14.9 μg/L、20.0 μg/L 和 45.0 μg/L 的统一有证标准物质进行了 6 次重复测定：实验室内相对标准偏差范围分别为 0.35%~1.9%，0.70%~3.2%，0.58%~1.9%；实验室间相对标准偏差分别为 3.4%，2.9%，1.5%；重复性限分别为 0.5 μg/L，1.1 μg/L，1.5 μg/L；再现性限分别为 1.5 μg/L，1.9 μg/L，2.3 μg/L。

6 家实验室对高氯酸盐平均测定浓度范围分别为 6.6 μg/L~7.5 μg/L, 660 μg/L~734 μg/L, 2.9 μg/L~4.5 μg/L 和 $4.61 \times 10^4 \mu\text{g/L} \sim 5.02 \times 10^4 \mu\text{g/L}$ 的统一地表水、地下水、生活污水和工业废水（烟花爆竹企业循环池水）样品, 进行了 6 次重复测定: 实验室内相对标准偏差范围分别为 1.1%~3.8%, 0.44%~1.6%, 3.2%~9.3%, 0.52%~1.9%; 实验室间相对标准偏差分别为 4.9%, 4.5%, 16%, 3.7%; 重复性限分别为 0.5 μg/L, 20 μg/L, 0.6 μg/L, $1.7 \times 10^3 \mu\text{g/L}$; 再现性限分别为 1.1 μg/L, 88 μg/L, 1.8 μg/L, $5.2 \times 10^3 \mu\text{g/L}$ 。

A.2.3 方法正确度数据汇总

A.2.3.1 高效液相色谱-质谱方法正确度数据汇总

A.2.3.1.1 标准溶液

表 A.2-3-1-1 高效液相色谱-质谱法标准溶液测试数据汇总表

实验室编号		浓度 1 (0.20 μg/L)		浓度 2 (2.00 μg/L)		浓度 3 (18.0 μg/L)	
		\bar{x}_i	RE_i (%)	\bar{x}_i	RE_i (%)	\bar{x}_i	RE_i (%)
测定结果 (μg/L)	1	0.20	0	2.00	0	17.6	-2.2
	2	0.22	10	1.84	-8.0	18.4	2.2
	3	0.18	-10	1.91	-4.5	18.4	2.2
	4	0.23	15	1.88	-6.0	18.4	2.2
	5	0.20	0	1.92	-4.0	18.7	3.9
	6	0.22	10	2.02	1.0	17.1	-5.0
\overline{RE} (%)		4.2		-3.6		0.55	
$S_{\overline{RE}}$ (%)		9.2		3.5		3.4	

小结: 高效液相色谱-质谱法, 6家实验室分别对含高氯酸盐浓度为0.20 μg/L、2.00 μg/L 和 18.0 μg/L 的统一标准溶液进行了 6 次重复测定: 相对误差范围分别为-10%~15%, -8.0%~1.0%, -5.0%~3.9%; 相对误差最终值分别为 $4.2\% \pm 18\%$, $-3.6\% \pm 7.0\%$, $0.55\% \pm 6.8\%$ 。

A.2.3.1.2 有证标准物质

表 A.2-3-1-2 高效液相色谱-质谱法有证标准物质测试数据汇总表

实验室编号		浓度 1 (14.9 μg/L)		浓度 2 (20.0 μg/L)		浓度 3 (45.0 μg/L)	
		\bar{x}_i	RE_i (%)	\bar{x}_i	RE_i (%)	\bar{x}_i	RE_i (%)
测定结果 (μg/L)	1	15.2	2.0	19.3	-3.5	43.0	-4.4
	2	17.1	15	20.9	4.5	47.6	5.8
	3	14.9	0	19.8	-1.0	46.7	3.8
	4	15.0	0.67	20.2	1.0	45.3	0.67
	5	14.0	-6.0	20.6	3.0	45.4	0.89
	6	15.6	4.7	20.8	4.0	45.5	1.1
\overline{RE} (%)		2.7		1.3		1.3	

S_{RE} (%)	7.0	3.1	3.5
--------------	-----	-----	-----

小结：高效液相色谱-质谱法，6家实验室分别对含高氯酸盐浓度为 14.9 μg/L、20.0 μg/L 和 45.0 μg/L 的统一有证标准物质进行了 6 次重复测定：相对误差范围分别为-6.0%~15%，-3.5%~4.5%，-4.4%~5.8%；相对误差最终值分别为 2.7%±14%，1.3%±6.2%，1.3%±7.0%。

A.2.3.1.3 实际样品

表 A.2-3-1-3 高效液相色谱-质谱法实际样品加标测试数据汇总表

实验室编号		地表水	地下水	生活污水	工业废水
		P_i (%)	P_i (%)	P_i (%)	P_i (%)
测定结果 (μg/L)	1	89.6	101	86.0	81.6
	2	102	104	103	100
	3	101	104	95.4	96.5
	4	114	103	99.8	119
	5	104	103	99.5	104
	6	99.6	102	97.2	96.7
\bar{P} (%)		102	103	96.8	99.6
$S_{\bar{P}}$ (%)		7.8	1.2	5.9	12

小结：高效液相色谱-质谱法，6家实验室对高氯酸盐平均测定浓度范围分别为 6.93 μg/L~7.74 μg/L，622 μg/L~691 μg/L，2.27 μg/L~2.96 μg/L 和 4.67×10^4 μg/L~ 5.33×10^4 μg/L 的统一地表水、地下水、生活污水和工业废水（烟花爆竹企业循环池水）样品进行加标，加标浓度范围分别为 5.00 μg/L~10.0 μg/L，600 μg/L~ 1.00×10^3 μg/L，2.00 μg/L~5.00 μg/L， 5.00×10^4 μg/L~ 6.00×10^4 μg/L，加标样品 6 次重复测定：加标回收率范围分别为 89.6%~114%，101%~104%，86.0%~103%，81.6%~119%；加标回收率最终值分别为 102%±16%，103%±2.4%，96.8%±12%，99.6%±24%。

A.2.3.1.4 正确度数据结果汇总

表 A.2-3-1-4 高效液相色谱-质谱法正确度测试数据结果汇总表

样品类型		浓度 (μg/L)	加标浓度 (μg/L)	相对误差/回收率范围 (%)	相对误差/回收率最终值 (%)
标准溶液		0.20	/	-10~15	4.2±18
		2.00	/	-8.0~1.0	-3.6±7.0
		18.0	/	-5.0~3.9	0.55±6.8
有证标准物质		14.9	/	-6.0~15	2.7±14
		20.0	/	-3.5~4.5	1.3±6.2
		45.0	/	-4.4~5.8	1.3±7.0
实际	地表水	6.93~7.74	5.00~10.0	89.6~114	102±16

样品	地下水	622~691	600~1.00×10 ³	101~104	103±2.4
	生活污水	2.27~2.96	2.00~5.00	86.0~103	96.8±12
	工业废水	4.67×10 ⁴ ~5.33×10 ⁴	5.00×10 ⁴ ~6.00×10 ⁴	81.6~119	99.6±24

结论：高效液相色谱-质谱法，6家实验室分别对含高氯酸盐浓度为 0.20 µg/L、2.00 µg/L 和 18.0 µg/L 的统一标准溶液进行了 6 次重复测定：相对误差范围分别为-10%~15%，-8.0%~1.0%，-5.0%~3.9%；相对误差最终值分别为 4.2%±18%，-3.6%±7.0%，0.55%±6.8%。

6家实验室分别对含高氯酸盐浓度为 14.9 µg/L、20.0 µg/L 和 45.0 µg/L 的统一有证标准物质进行了 6 次重复测定：相对误差范围分别为-6.0%~15%，-3.5%~4.5%，-4.4%~5.8%；相对误差最终值分别为 2.7%±14%，1.3%±6.2%，1.3%±7.0%。

6家实验室对高氯酸盐平均测定浓度范围分别为 6.93 µg/L~7.74 µg/L，622 µg/L~691 µg/L，2.27 µg/L~2.96 µg/L 和 4.67×10⁴ µg/L~5.33×10⁴ µg/L 的统一地表水、地下水、生活污水和工业废水（烟花爆竹企业循环池水）样品进行加标，加标浓度范围分别为 5.00 µg/L~10.0 µg/L，600 µg/L~1.00×10³ µg/L，2.00 µg/L~5.00 µg/L，5.00×10⁴ µg/L~6.00×10⁴ µg/L，加标样品 6 次重复测定：加标回收率范围分别为 89.6%~114%，101%~104%，86.0%~103%，81.6%~119%；加标回收率最终值分别为 102%±16%，103%±2.4%，96.8%±12%，99.6%±24%。

A.2.3.2 离子色谱法氢氧根淋洗体系方法正确度数据汇总

A.2.3.2.1 标准溶液

表 A.2-3-2-1 离子色谱法氢氧根淋洗体系标准溶液测试数据汇总表

实验室编号		浓度 1 (2.0 µg/L)		浓度 2 (20.0 µg/L)		浓度 3 (180 µg/L)	
		\bar{x}_i	$RE_i(\%)$	\bar{x}_i	$RE_i(\%)$	\bar{x}_i	$RE_i(\%)$
测定结果 (µg/L)	7	2.1	5.0	19.5	-2.5	191	6.1
	8	1.8	-10	19.9	0.50	180	0
	9	2.0	0	19.1	-4.5	181	0.56
	10	2.1	5.0	19.5	-2.5	180	0
	11	1.8	-10	18.8	-6.0	179	-0.56
	12	2.0	0	20.5	2.5	180	0
$\overline{RE}(\%)$		-1.7		-2.1		1.0	
$S_{\overline{RE}}(\%)$		6.8		3.1		2.5	

小结：离子色谱法氢氧根淋洗体系，6家实验室分别对含高氯酸盐浓度为 2.0 µg/L、20.0 µg/L 和 180 µg/L 的统一标准溶液进行了 6 次重复测定：相对误差范围分别为-10%~5.0%，-6.0%~2.5%，-0.56%~6.1%；相对误差最终值分别为-1.7%±14%，-2.1%±6.2%，1.0%±5.0%。

A.2.3.2.2 有证标准物质

表 A.2-3-2-2 离子色谱法氢氧根淋洗体系有证标准物质测试数据汇总表

实验室编号		浓度 1 (14.9 µg/L)		浓度 2 (20.0 µg/L)		浓度 3 (45.0 µg/L)	
		\bar{x}_i	RE_i (%)	\bar{x}_i	RE_i (%)	\bar{x}_i	RE_i (%)
测定结果 (µg/L)	7	14.7	-1.3	19.6	2.0	44.1	-2.0
	8	17.1	15	20.9	4.5	47.6	5.8
	9	14.5	-2.8	19.3	-3.5	43.0	-4.4
	10	14.8	-0.67	19.6	-2.0	44.8	-0.44
	11	14.6	-2.0	18.9	-5.5	43.8	-2.7
	12	15.4	1.3	20.5	2.5	45.4	0.89
\overline{RE} (%)		1.6		-0.33		-0.48	
$S_{\overline{RE}}$ (%)		6.7		3.9		3.6	

小结：离子色谱法氢氧根淋洗体系，6 家实验室分别对含高氯酸盐浓度为 14.9 µg/L、20.0 µg/L 和 45.0 µg/L 的统一有证标准物质进行了 6 次重复测定：相对误差范围分别为 -2.8%~15%，-5.5%~4.5%，-4.4%~5.8%；相对误差最终值分别为 1.6%±13%，-0.33%±7.8%，-0.48%±7.2%。

A.2.3.2.3 实际样品

表 A.2-3-2-3 离子色谱法氢氧根淋洗体系实际样品加标测试数据汇总表

实验室编号		地表水	地下水	生活污水	工业废水
		P_i (%)	P_i (%)	P_i (%)	P_i (%)
测定结果 (µg/L)	7	97.5	100	96.7	114
	8	93.0	95.4	100	103
	9	91.7	102	95.0	97.4
	10	92.5	100	89.9	100
	11	100	106	100	98.4
	12	104	99.2	100	100
\bar{P} (%)		96.4	100	96.9	96.4
$S_{\bar{P}}$ (%)		4.9	3.5	4.0	4.9

小结：离子色谱法氢氧根淋洗体系，6 家实验室对高氯酸盐平均测定浓度范围分别为 6.4 µg/L~7.5 µg/L，653 µg/L~718 µg/L，1.5 µg/L~3.7 µg/L 和 4.42×10^4 µg/L~ 4.92×10^4 µg/L 的统一地表水、地下水、生活污水和工业废水（烟花爆竹企业循环池水）样品进行加标，加标浓度范围分别为 5.0 µg/L~10.0 µg/L，500 µg/L~800 µg/L，2.0 µg/L~9.9 µg/L， 5.00×10^4 µg/L~ 6.00×10^4 µg/L，加标样品 6 次重复测定：加标回收率范围分别为 91.7%~104%，95.4%~106%，89.9%~100%，97.4%~114%；加标回收率最终值分别为 96.4%±9.8%，

100%±7.0%，96.9%±8.0%，96.4%±9.8%。

A.2.3.2.4 正确度数据结果汇总

表 A.2-3-2-4 离子色谱法氢氧根淋洗体系正确度测试数据结果汇总表

样品类型		浓度（μg/L）	加标浓度（μg/L）	相对误差/回收率范围（%）	相对误差/回收率最终值（%）
标准溶液		2.0	/	-10~5.0	-1.7±14
		20.0	/	-6.0~2.5	-2.1±6.2
		180	/	-0.56~6.1	1.0±5.0
有证标准物质		14.9	/	-2.8~15	1.6±13
		20.0	/	-5.5~4.5	-0.33±7.8
		45.0	/	-4.4~5.8	-0.48±7.2
实际样品	地表水	6.4~7.5	5.0~10.0	91.7~104	96.4±9.8
	地下水	653~718	500~800	95.4~106	100±7.0
	生活污水	1.5~3.7	2.0~9.9	89.9~100	96.9±8.0
	工业废水	4.42×10 ⁴ ~4.92×10 ⁴	5.00×10 ⁴ ~6.00×10 ⁴	97.4~114	96.4±9.8

结论：离子色谱法氢氧根淋洗体系，6家实验室分别对含高氯酸盐浓度为2.0 μg/L、20.0 μg/L 和 180 μg/L 的统一标准溶液进行了6次重复测定：相对误差范围分别为-10%~5.0%，-6.0%~2.5%，-0.56%~6.1%；相对误差最终值分别为-1.7%±14%，-2.1%±6.2%，1.0%±5.0%。

6家实验室分别对含高氯酸盐浓度为14.9 μg/L、20.0 μg/L 和 45.0 μg/L 的统一有证标准物质进行了6次重复测定：相对误差范围分别为-2.8%~15%，-5.5%~4.5%，-4.4%~5.8%；相对误差最终值分别为1.6%±13%，-0.33%±7.8%，-0.48%±7.2%。

6家实验室对高氯酸盐平均测定浓度范围分别为6.4 μg/L~7.5 μg/L，653 μg/L~718 μg/L，1.5 μg/L~3.7 μg/L 和 4.42×10⁴ μg/L~4.92×10⁴ μg/L 的统一地表水、地下水、生活污水和工业废水（烟花爆竹企业循环池水）样品进行加标，加标浓度范围分别为5.0 μg/L~10.0 μg/L，500 μg/L~800 μg/L，2.0 μg/L~9.9 μg/L，5.00×10⁴ μg/L~6.00×10⁴ μg/L，加标样品6次重复测定：加标回收率范围分别为91.7%~104%，95.4%~106%，89.9%~100%，97.4%~114%；加标回收率最终值分别为96.4%±9.8%，100%±7.0%，96.9%±8.0%，96.4%±9.8%。

A.2.3.3 离子色谱法碳酸盐淋洗体系方法正确度数据汇总

A.2.3.3.1 标准溶液

表 A.2-3-3-1 离子色谱法碳酸盐淋洗体系标准溶液测试数据汇总表

实验室编号	浓度 1（2.0 μg/L）	浓度 2（20.0 μg/L）	浓度 3（180 μg/L）
-------	----------------	-----------------	----------------

		\bar{x}_i	RE_i (%)	\bar{x}_i	RE_i (%)	\bar{x}_i	RE_i (%)
测定结果 ($\mu\text{g/L}$)	13	2.0	0	19.9	-0.5	182	1.1
	14	2.0	0	19.8	-1.0	180	0
	15	2.1	5.0	18.7	-6.5	174	-3.3
	16	2.0	0	20.6	3.0	184	2.2
	17	2.0	0	20.6	3.0	174	-3.3
	18	2.0	0	20.5	2.5	187	3.9
\overline{RE} (%)		0.83		0.083		0.10	
$S_{\overline{RE}}$ (%)		2.0		3.7		2.9	

小结：离子色谱法碳酸盐淋洗体系，6家实验室分别对含高氯酸盐浓度为 2.0 $\mu\text{g/L}$ 、20.0 $\mu\text{g/L}$ 和 180 $\mu\text{g/L}$ 的统一标准溶液进行了 6 次重复测定：相对误差范围分别为 0%~5.0%，-6.5%~3.0%，-3.3%~3.9%；相对误差最终值分别为 0.83% \pm 4.0%，0.083% \pm 7.4%，0.10% \pm 5.8%。

A.2.3.3.2 有证标准物质

表 A.2-3-3-2 离子色谱法碳酸盐淋洗体系有证标准物质测试数据汇总表

实验室编号		浓度 1 (14.9 $\mu\text{g/L}$)		浓度 2 (20.0 $\mu\text{g/L}$)		浓度 3 (45.0 $\mu\text{g/L}$)	
		\bar{x}_i	RE_i (%)	\bar{x}_i	RE_i (%)	\bar{x}_i	RE_i (%)
测定结果 ($\mu\text{g/L}$)	13	15.5	4.0	20.9	4.5	45.7	1.6
	14	15.0	0.67	20.0	0	45.2	0.44
	15	15.5	4.0	20.5	2.5	46.8	4.0
	16	14.7	-1.3	20.6	3.0	45.7	1.6
	17	14.7	-1.3	19.8	-1.0	45.6	1.3
	18	16.0	7.4	21.4	7.0	46.8	4.0
\overline{RE} (%)		2.2		2.7		2.2	
$S_{\overline{RE}}$ (%)		3.5		2.9		1.5	

小结：离子色谱法碳酸盐淋洗体系，6家实验室分别对含高氯酸盐浓度为 14.9 $\mu\text{g/L}$ 、20.0 $\mu\text{g/L}$ 和 45.0 $\mu\text{g/L}$ 的统一有证标准物质进行了 6 次重复测定：相对误差范围分别为 -1.3%~7.4%，-1.0%~7.0%，0.44%~4.0%；相对误差最终值分别为 2.2% \pm 7.0%，2.7% \pm 5.8%，2.2% \pm 3.0%。

A.2.3.3.3 实际样品

表 A.2-3-3-3 离子色谱法碳酸盐淋洗体系实际样品加标测试数据汇总表

实验室编号		地表水	地下水	生活污水	工业废水
		P_i (%)	P_i (%)	P_i (%)	P_i (%)
测定结果 ($\mu\text{g/L}$)	13	85.0	98.9	85.0	90.0
	14	105	98.5	89.0	98.7

	15	88.4	110	91.0	105
	16	104	116	100	114
	17	97.0	98.0	94.0	96.4
	18	89.0	89.4	92.5	87.4
\overline{P} (%)		94.7	102	91.9	98.6
$S_{\overline{P}}$ (%)		8.5	9.6	5.0	9.8

小结：离子色谱法碳酸盐淋洗体系，6家实验室对高氯酸盐平均测定浓度范围分别为 6.6 $\mu\text{g/L}$ ~7.5 $\mu\text{g/L}$ ，660 $\mu\text{g/L}$ ~734 $\mu\text{g/L}$ ，2.9 $\mu\text{g/L}$ ~4.5 $\mu\text{g/L}$ 和 $4.61 \times 10^4 \mu\text{g/L}$ ~ $5.02 \times 10^4 \mu\text{g/L}$ 的统一地表水、地下水、生活污水和工业废水（烟花爆竹企业循环池水）样品进行加标，加标浓度范围分别为 5.0 $\mu\text{g/L}$ ~10.0 $\mu\text{g/L}$ ，350 $\mu\text{g/L}$ ~ $1.00 \times 10^3 \mu\text{g/L}$ ，2.0 $\mu\text{g/L}$ ~10.0 $\mu\text{g/L}$ ， $2.83 \times 10^4 \mu\text{g/L}$ ~ $6.00 \times 10^4 \mu\text{g/L}$ ，加标样品 6 次重复测定：加标回收率范围分别为 85.0%~105%，89.4%~116%，85.0%~100%，87.4%~114%；加标回收率最终值分别为 94.7% \pm 17%，102% \pm 19%，91.9% \pm 10%，98.6% \pm 20%。

A.2.3.3.4 正确度数据结果汇总

表 A.2-3-3-4 离子色谱法碳酸盐淋洗体系正确度测试数据结果汇总表

样品类型		浓度 ($\mu\text{g/L}$)	加标浓度 ($\mu\text{g/L}$)	相对误差/回收率范围 (%)	相对误差/回收率最终值 (%)
标准溶液		2.0	/	0~5.0	0.83 \pm 4.0
		20.0	/	-6.5~3.0	0.083 \pm 7.4
		180	/	-3.3~3.9	0.10 \pm 5.8
有证标准物质		14.9	/	-1.3~7.4	2.2 \pm 7.0
		20.0	/	-1.0~7.0	2.7 \pm 5.8
		45.0	/	0.44~4.0	2.2 \pm 3.0
实际样品	地表水	6.6~7.5	5.0~10.0	85.0~105	94.7 \pm 17
	地下水	660~734	$350 \sim 1.00 \times 10^3$	89.4~116	102 \pm 19
	生活污水	2.9~4.5	2.0~10.0	85.0~100	91.9 \pm 10
	工业废水	$4.61 \times 10^4 \sim 5.02 \times 10^4$	$2.83 \times 10^4 \sim 6.00 \times 10^4$	87.4~114	98.6 \pm 20

结论：离子色谱法碳酸盐淋洗体系，6家实验室分别对含高氯酸盐浓度为 2.0 $\mu\text{g/L}$ 、20.0 $\mu\text{g/L}$ 和 180 $\mu\text{g/L}$ 的统一标准溶液进行了 6 次重复测定：相对误差范围分别为 0%~5.0%，-6.5%~3.0%，-3.3%~3.9%；相对误差最终值分别为 0.83% \pm 4.0%，0.083% \pm 7.4%，0.10% \pm 5.8%。

6家实验室分别对含高氯酸盐浓度为 14.9 $\mu\text{g/L}$ 、20.0 $\mu\text{g/L}$ 和 45.0 $\mu\text{g/L}$ 的统一有证标准物质进行了 6 次重复测定：相对误差范围分别为 -1.3%~7.4%，-1.0%~7.0%，0.44%~4.0%；相对误差最终值分别为 2.2% \pm 7.0%，2.7% \pm 5.8%，2.2% \pm 3.0%。

6 家实验室对高氯酸盐平均测定浓度范围分别为 6.6 µg/L~7.5 µg/L, 660 µg/L~734 µg/L, 2.9 µg/L~4.5 µg/L 和 $4.61 \times 10^4 \mu\text{g/L} \sim 5.02 \times 10^4 \mu\text{g/L}$ 的统一地表水、地下水、生活污水和工业废水（烟花爆竹企业循环池水）样品进行加标, 加标浓度范围分别为 5.0 µg/L~10.0 µg/L, 350 µg/L~ $1.00 \times 10^3 \mu\text{g/L}$, 2.0 µg/L~10.0 µg/L, $2.83 \times 10^4 \mu\text{g/L} \sim 6.00 \times 10^4 \mu\text{g/L}$, 加标样品 6 次重复测定: 加标回收率范围分别为 85.0%~105%, 89.4%~116%, 85.0%~100%, 87.4%~114%; 加标回收率最终值分别为 $94.7\% \pm 17\%$, $102\% \pm 19\%$, $91.9\% \pm 10\%$, $98.6\% \pm 20\%$ 。

A.2.4 质量控制指标数据汇总

A.2.4.1 空白实验数据汇总

表 A.2-4-1 空白实验数据汇总表

实验室 编号	高效液相色谱-质谱法	离子色谱法氢氧根淋洗体系 法	离子色谱法碳酸盐淋洗体系 法
1	ND	/	/
2	ND	/	/
3	ND	/	/
4	ND	/	/
5	ND	/	/
6	ND	/	/
7	/	ND	/
8	/	ND	/
9	/	ND	/
10	/	ND	/
11	/	ND	/
12	/	ND	/
13	/	/	ND
14	/	/	ND
15	/	/	ND
16	/	/	ND
17	/	/	ND
18	/	/	ND

结论: 不同仪器条件下, 高效液相色谱-质谱法的实验室空白均低于方法检出限, 因此本标准拟规定高效液相色谱-质谱法每 20 个或每批次样品 (少于 20 个), 应至少做 1 个空白试样分析, 空白试样测定结果应低于方法检出限。

不同仪器条件下, 离子色谱法氢氧根淋洗体系和碳酸盐淋洗体系的实验室空白均低于方法检出限, 因此本标准拟规定离子色谱法每 20 个或每批次样品 (少于 20 个), 应至少做 1 个空白试样分析, 空白试样测定结果应低于方法检出限。

A.2.4.2 校准控制指标数据汇总

表 A.2-4-1 校准控制指标数据汇总表

实验室 编号	校准曲线相关系数			校准曲线中间点浓度相对误差（%）		
	高效液相色谱-质谱法	离子色谱法 氢氧根淋洗 体系法	离子色谱法 碳酸盐淋洗 体系法	高效液相色谱-质谱法	离子色谱法 氢氧根淋洗 体系法	离子色谱法 碳酸盐淋洗 体系法
1	0.9995	/	/	-3.7	/	/
2	0.9998	/	/	-6.8	/	/
3	0.9999	/	/	-1.6	/	/
4	0.999	/	/	3.8	/	/
5	0.9999	/	/	-5.6	/	/
6	0.9999	/	/	5.0	/	/
7	/	0.9999	/	/	-0.75	/
8	/	0.9998	/	/	1.6	/
9	/	0.9998	/	/	-3.1	/
10	/	0.9999	/	/	1.3	/
11	/	0.9995	/	/	-1.0	/
12	/	0.9996	/	/	-7.0	/
13	/		0.9999	/	/	-1.2
14	/		0.9999	/	/	-0.95
15	/		0.9999	/	/	-6.9
16	/		0.9997	/	/	-6.8
17	/		0.9998	/	/	-7.6
18	/		0.9994	/	/	-2.1

结论：高效液相色谱-质谱法校准曲线浓度范围为 0.20 µg/L~20.0 µg/L，不同品牌型号仪器因性能不同而灵敏度各异；离子色谱法氢氧根淋洗体系和碳酸盐淋洗体系校准曲线浓度范围为 2.0 µg/L~200 µg/L，不同品牌型号仪器，不同淋洗液体系灵敏度各异。验证结果表明，不同仪器条件下测得的高效液相色谱-质谱法、离子色谱法氢氧根淋洗体系和碳酸盐淋洗体系的标准曲线线性相关系数均 ≥ 0.999 。因此，本标准拟规定高效液相色谱-质谱法最小二乘法标准曲线线性相关系数应 ≥ 0.999 ，否则应重新绘制标准曲线。考虑到方法的适用性，平均相对响应因子法的相对响应因子相对标准偏差 $\leq 20\%$ ，也可用于样品测定；离子色谱法标准曲线至少包含 6 个浓度点（含 0 浓度点），线性相关系数应 ≥ 0.999 ，否则应重新绘制标准曲线。

不同仪器条件下，高效液相色谱-质谱法的中间点浓度测定的相对误差范围为-6.8 %~5.0 %。因此本标准拟规定高效液相色谱-质谱法每 20 个或每批次样品（少于 20 个）应至少分析 1 个标准曲线中间浓度点标准溶液或有证标准物质，标准曲线中间浓度点标准溶液测定结果与标准曲线该点浓度的相对误差应在 $\pm 10\%$ 以内，或有证标准物质测定浓度在给定浓度范围内。否则，应重新建立标准曲线。

不同仪器条件下,离子色谱法氢氧根淋洗体系和碳酸盐淋洗体系的中间点浓度测定的相对误差范围为-7.6 %~1.6 %。因此本标准拟规定离子色谱法每 20 个或每批次样品(少于 20 个)应至少分析 1 个标准曲线中间浓度点标准溶液或有证标准物质,标准曲线中间浓度点标准溶液测定结果与标准曲线该点浓度的相对误差应在±10%以内,或有证标准物质测定浓度在给定浓度范围内。否则,应重新建立标准曲线。

A.2.4.3 平行样相对偏差数据汇总

表 A.2-4-3 平行样相对偏差数据汇总表

实验室编号		最大相对偏差 (%)			
		地表水	地下水	生活污水	工业废水
高效液相色谱-质谱法	1	2.1	2.2	1.4	6.7
	2	1.2	1.0	1.2	1.2
	3	1.7	2.6	4.1	2.3
	4	1.9	2.8	2.6	3.0
	5	2.6	1.6	4.3	3.9
	6	5.4	3.7	4.7	4.6
离子色谱法氢氧根淋洗体系法	7	2.1	2.2	6.5	2.1
	8	3.8	0.38	10	1.1
	9	3.4	0.37	5.4	3.0
	10	3.9	0.61	5.7	0.56
	11	1.4	0.68	2.2	2.5
	12	5.3	0.28	14	2.4
离子色谱法碳酸盐淋洗体系法	13	3.4	2.2	11	0.73
	14	4.3	0.52	4.5	1.7
	15	1.5	1.6	6.7	1.1
	16	4.3	1.3	5.9	0.80
	17	4.3	0.61	10	1.6
	18	2.7	0.65	4.0	2.3

结论:不同仪器条件下,高效液相色谱-质谱法平行样测定的最大相对偏差范围为 1.0 %~6.7 %。因此,本标准拟规定高效液相色谱-质谱法每 20 个或每批次样品(少于 20 个)至少测定 1 个平行样,平行样测定结果的相对偏差应在±20 %以内。

不同仪器条件下,离子色谱法氢氧根淋洗体系和碳酸盐淋洗体系平行样测定的最大相对偏差范围为 0.28 %~14 %。因此,本标准拟规定离子色谱法每 20 个或每批次样品(少于 20 个)至少测定 1 个平行样,平行样测定结果的相对偏差应在±20 %以内。

A.2.4.4 加标回收率数据汇总

表 A.2-4-4 加标回收率数据汇总表

分析方法	加标回收率 (%)			
	地表水	地下水	生活污水	工业废水

高效液相色谱-质谱法	89.6~114	101~104	86.0~103	81.6~119
离子色谱法氢氧根淋洗体系法	91.7~104	95.4~106	89.9~100	97.4~114
离子色谱法碳酸盐淋洗体系法	85.0~105	89.4~116	85.0~100	87.4~114

结论：不同仪器条件下，高效液相色谱-质谱法测定实际样品的加标回收率范围为 81.6 %~119 %。因此，本标准拟规定高效液相色谱-质谱法每 20 个或每批次样品（少于 20 个）至少测定 1 个基体加标样品或有证标准物质，加标回收率应控制在 80%~120%之间，或有证标准物质测定浓度在给定浓度范围内。

不同仪器条件下，离子色谱法氢氧根淋洗体系和碳酸盐淋洗体系测定实际样品的加标回收率范围为 85.0 %~116 %。因此，本标准拟规定离子色谱法每 20 个或每批次样品（少于 20 个）至少测定 1 个基体加标样品或有证标准物质，加标回收率应控制在 80%~120%之间，或有证标准物质测定浓度在给定浓度范围内。

A.3 方法验证结论

A.3.1 验证过程中异常值的解释、更正或剔除的情况及理由

异常值的检验和处理按照 GB/T 6379.6-2009 标准进行。在统计分析时未发现异常值。

A.3.2 各测试水平的方法特性指标的最终结果

A.3.2.1 方法的检出限与测定下限

6 家实验室采用高效液相色谱-质谱法测定高氯酸盐的方法检出限最大值为 0.05 $\mu\text{g/L}$ ，根据最终检出限取各验证实验室最大值的规定，本标准拟规定当进样体积为 10 μL 时，高氯酸盐高效液相色谱-质谱法的方法检出限为 0.05 $\mu\text{g/L}$ ，测定下限为 0.20 $\mu\text{g/L}$ 。

6 家实验室采用离子色谱法氢氧根淋洗体系测定高氯酸盐的方法检出限最大值为 0.5 $\mu\text{g/L}$ ，根据最终检出限取各验证实验室最大值的规定，本标准拟规定当进样体积为 1 mL 时，高氯酸盐离子色谱法氢氧根淋洗体系的方法检出限为 0.5 $\mu\text{g/L}$ ，测定下限为 2.0 $\mu\text{g/L}$ 。

6 家实验室采用离子色谱法碳酸盐淋洗体系测定高氯酸盐的方法检出限最大值为 0.5 $\mu\text{g/L}$ ，根据最终检出限取各验证实验室最大值的规定，本标准拟规定当进样体积为 1 mL 时，高氯酸盐离子色谱法碳酸盐淋洗体系的方法检出限为 0.5 $\mu\text{g/L}$ ，测定下限为 2.0 $\mu\text{g/L}$ 。

A.3.2.2 精密度

高效液相色谱-质谱法,6 家实验室分别对高氯酸盐浓度为 0.20 $\mu\text{g/L}$ 、2.00 $\mu\text{g/L}$ 和 18.0

$\mu\text{g/L}$ 的统一标准溶液进行了 6 次重复测定：实验室内相对标准偏差范围分别为 4.2%~8.6%，1.1%~8.0%，0.91%~4.9%；实验室间相对标准偏差分别为 8.6%，3.5%，3.4%；重复性限分别为 0.04 $\mu\text{g/L}$ ，0.22 $\mu\text{g/L}$ ，1.3 $\mu\text{g/L}$ ；再现性限分别为 0.06 $\mu\text{g/L}$ ，0.28 $\mu\text{g/L}$ ，2.1 $\mu\text{g/L}$ 。6 家实验室分别对高氯酸盐浓度为 14.9 $\mu\text{g/L}$ 、20.0 $\mu\text{g/L}$ 和 45.0 $\mu\text{g/L}$ 的统一有证标准物质进行了 6 次重复测定：实验室内相对标准偏差范围分别为 0.94%~4.2%，0.77%~4.2%，0.77%~2.9%；实验室间相对标准偏差分别为 6.5%，3.1%，3.5%；重复性限分别为 1.1 $\mu\text{g/L}$ ，1.4 $\mu\text{g/L}$ ，2.6 $\mu\text{g/L}$ ；再现性限分别为 3.0 $\mu\text{g/L}$ ，2.2 $\mu\text{g/L}$ ，5.0 $\mu\text{g/L}$ 。6 家实验室对高氯酸盐平均测定浓度范围分别为 6.93 $\mu\text{g/L}$ ~7.74 $\mu\text{g/L}$ ，622 $\mu\text{g/L}$ ~691 $\mu\text{g/L}$ ，2.27 $\mu\text{g/L}$ ~2.96 $\mu\text{g/L}$ 和 $4.67\times 10^4 \mu\text{g/L}$ ~ $5.33\times 10^4 \mu\text{g/L}$ 的统一地表水、地下水、生活污水和工业废水（烟花爆竹企业循环池水）样品，进行了 6 次重复测定：实验室内相对标准偏差范围分别为 1.3%~3.5%，1.0%~2.6%，1.1%~3.5%，0.90%~4.9%；实验室间相对标准偏差分别为 4.2%，3.8%，9.6%，4.9%；重复性限分别为 0.42 $\mu\text{g/L}$ ，35 $\mu\text{g/L}$ ，0.20 $\mu\text{g/L}$ ， $4.1\times 10^3 \mu\text{g/L}$ ；再现性限分别为 0.95 $\mu\text{g/L}$ ，76 $\mu\text{g/L}$ ，0.75 $\mu\text{g/L}$ ， $7.7\times 10^3 \mu\text{g/L}$ 。

离子色谱法氢氧根淋洗体系，6家实验室分别对高氯酸盐浓度为 2.0 $\mu\text{g/L}$ 、20.0 $\mu\text{g/L}$ 和 180 $\mu\text{g/L}$ 的统一标准溶液进行了 6 次重复测定：实验室内相对标准偏差范围分别为 2.5%~10%，0.38%~4.5%，0%~1.2%；实验室间相对标准偏差分别为 7.0%，3.1%，2.5%；重复性限分别为 0.4 $\mu\text{g/L}$ ，1.5 $\mu\text{g/L}$ ，3.0 $\mu\text{g/L}$ ；再现性限分别为 0.5 $\mu\text{g/L}$ ，2.1 $\mu\text{g/L}$ ，13 $\mu\text{g/L}$ 。6家实验室分别对高氯酸盐浓度为14.9 $\mu\text{g/L}$ 、20.0 $\mu\text{g/L}$ 和 45.0 $\mu\text{g/L}$ 的统一有证标准物质进行了 6 次重复测定：实验室内相对标准偏差范围分别为 0.27%~5.5%，0.48%~5.6%，0.18%~1.5%；实验室间相对标准偏差分别为 6.5%，3.8%，3.6%；重复性限分别为 1.3 $\mu\text{g/L}$ ，1.4 $\mu\text{g/L}$ ，1.2 $\mu\text{g/L}$ ；再现性限分别为 3.0 $\mu\text{g/L}$ ，2.5 $\mu\text{g/L}$ ，4.6 $\mu\text{g/L}$ 。6家实验室对高氯酸盐平均测定浓度范围分别为6.4 $\mu\text{g/L}$ ~7.5 $\mu\text{g/L}$ ，653 $\mu\text{g/L}$ ~718 $\mu\text{g/L}$ ，1.5 $\mu\text{g/L}$ ~3.7 $\mu\text{g/L}$ 和 $4.42\times 10^4 \mu\text{g/L}$ ~ $4.92\times 10^4 \mu\text{g/L}$ 的统一地表水、地下水、生活污水和工业废水（烟花爆竹企业循环池水）样品，进行了 6 次重复测定：实验室内相对标准偏差范围分别为 1.2%~4.3%，0.20%~1.8%，1.8%~10%，0.41%~2.1%；实验室间相对标准偏差分别为5.8%，4.1%，29%，4.1%；重复性限分别为0.6 $\mu\text{g/L}$ ，16 $\mu\text{g/L}$ ，0.4 $\mu\text{g/L}$ ， $2.2\times 10^3 \mu\text{g/L}$ ；再现性限分别为1.2 $\mu\text{g/L}$ ，80 $\mu\text{g/L}$ ，2.3 $\mu\text{g/L}$ ， $5.7\times 10^3 \mu\text{g/L}$ 。

离子色谱法碳酸盐淋洗体系，6家实验室分别对高氯酸盐浓度为 2.0 $\mu\text{g/L}$ 、20.0 $\mu\text{g/L}$ 和 180 $\mu\text{g/L}$ 的统一标准溶液进行了 6 次重复测定：实验室内相对标准偏差范围分别为 3.6%~5.0%，0.22%~4.0%，0.22%~1.8%；实验室间相对标准偏差分别为 2.0%，3.7%，2.9%；重复性限分别为 0.3 $\mu\text{g/L}$ ，1.2 $\mu\text{g/L}$ ，4.2 $\mu\text{g/L}$ ；再现性限分别为 0.3 $\mu\text{g/L}$ ，2.3 $\mu\text{g/L}$ ，

15 µg/L。6家实验室分别对高氯酸盐浓度为 14.9 µg/L、20.0 µg/L 和 45.0 µg/L 的统一有证标准物质进行了 6 次重复测定：实验室内相对标准偏差范围分别为 0.35%~1.9%，0.70%~3.2%，0.58%~1.9%；实验室间相对标准偏差分别为 3.4%，2.9%，1.5%；重复性限分别为 0.5 µg/L，1.1 µg/L，1.5 µg/L；再现性限分别为 1.5 µg/L，1.9 µg/L，2.3 µg/L。6家实验室对高氯酸盐平均测定浓度范围分别为6.6 µg/L~7.5 µg/L，660 µg/L~734 µg/L，2.9 µg/L~4.5 µg/L和 4.61×10^4 µg/L~ 5.02×10^4 µg/L的统一地表水、地下水、生活污水和工业废水（烟花爆竹企业循环池水）样品，进行了 6 次重复测定：实验室内相对标准偏差范围分别为 1.1%~3.8%，0.44%~1.6%，3.2%~9.3%，0.52%~1.9%；实验室间相对标准偏差分别为4.9%，4.5%，16%，3.7%；重复性限分别为0.5 µg/L，20 µg/L，0.6 µg/L， 1.7×10^3 µg/L；再现性限分别为1.1 µg/L，88 µg/L，1.8 µg/L， 5.2×10^3 µg/L。

不同方法精密度结果详见表 A.3-2-1。

表 A.3-2-1 方法精密度

方法	样品类型		浓度(µg/L)	实验室内相对标准偏差 (%)	实验室间相对标准偏差 (%)	重复性限 (µg/L)	再现性限 (µg/L)
高效液相色谱-质谱法	标准溶液		0.20	4.2~8.6	8.6	0.04	0.06
			2.00	1.1~8.0	3.5	0.22	0.28
			18.0	0.91~4.9	3.4	1.3	2.1
	有证标准物质		14.9	0.94~4.2	6.5	1.1	3.0
			20.0	0.77~4.2	3.1	1.4	2.2
			45.0	0.77~2.9	3.5	2.6	5.0
	实际样品	地表水	6.93~7.74	1.3~3.5	4.2	0.42	0.95
		地下水	622~691	1.0~2.6	3.8	35	76
		生活污水	2.27~2.96	1.1~3.5	9.6	0.20	0.75
		工业废水	$4.67 \times 10^4 \sim 5.33 \times 10^4$	0.90~4.9	4.9	4.1×10^3	7.7×10^3
离子色谱法氢氧根淋洗体系	标准溶液		2.0	2.5~10	7.0	0.4	0.5
			20.0	0.38~4.5	3.1	1.5	2.1
			180	0~1.2	2.5	3.0	13
	有证标准物质		14.9	0.27~5.5	6.5	1.3	3.0
			20.0	0.48~5.6	3.8	1.4	2.5
			45.0	0.18~1.5	3.6	1.2	4.6
	实际样品	地表水	6.4~7.5	1.2~4.3	5.8	0.6	1.2
		地下水	653~718	0.20~1.8	4.1	16	80
		生活污水	1.5~3.7	1.8~10	29	0.4	2.3
		工业废水	$4.42 \times 10^4 \sim 4.92 \times 10^4$	0.41~2.1	4.1	2.2×10^3	5.7×10^3
离子色谱法碳酸盐淋洗体系	标准溶液		2.0	3.6~5.0	2.0	0.3	0.3
			20.0	0.22~4.0	3.7	1.2	2.3
			180	0.22~1.8	2.9	4.2	15

	有证标准物质		14.9	0.35~1.9	3.4	0.5	1.5
			20.0	0.70~3.2	2.9	1.1	1.9
			45.0	0.58~1.9	1.5	1.5	2.3
	实际样品	地表水	6.6~7.5	1.1~3.8	4.9	0.5	1.1
		地下水	660~734	0.44~1.6	4.5	20	88
		生活污水	2.9~4.5	3.2~9.3	16	0.6	1.8
		工业废水	$4.61 \times 10^4 \sim 5.02 \times 10^4$	0.52~1.9	3.7	1.7×10^3	5.2×10^3

A.3.2.3 正确度

高效液相色谱-质谱法，6家实验室分别对含高氯酸盐浓度为 0.20 µg/L、2.00 µg/L 和 18.0 µg/L 的统一标准溶液进行了 6 次重复测定：相对误差范围分别为-10%~15%，-8.0%~1.0%，-5.0%~3.9%；相对误差最终值分别为 4.2%±18%，-3.6%±7.0%，0.55%±6.8%。6家实验室分别对含高氯酸盐浓度为 14.9 µg/L、20.0 µg/L 和 45.0 µg/L 的统一有证标准物质进行了 6 次重复测定：相对误差范围分别为-6.0%~15%，-3.5%~4.5%，-4.4%~5.8%；相对误差最终值分别为 2.7%±14%，1.3%±6.2%，1.3%±7.0%。6家实验室对高氯酸盐平均测定浓度范围分别为 6.93 µg/L~7.74 µg/L，622 µg/L~691 µg/L，2.27 µg/L~2.96 µg/L 和 4.67×10^4 µg/L~ 5.33×10^4 µg/L 的统一地表水、地下水、生活污水和工业废水（烟花爆竹企业循环池水）样品进行加标，加标浓度范围分别为 5.00 µg/L~10.0 µg/L，600 µg/L~ 1.00×10^3 µg/L，2.00 µg/L~5.00 µg/L， 5.00×10^4 µg/L~ 6.00×10^4 µg/L，加标样品 6 次重复测定：加标回收率范围分别为 89.6%~114%，101%~104%，86.0%~103%，81.6%~119%；加标回收率最终值分别为 102%±16%，103%±2.4%，96.8%±12%，99.6%±24%。

离子色谱法氢氧根淋洗体系，6家实验室分别对含高氯酸盐浓度为 2.0 µg/L、20.0 µg/L 和 180 µg/L 的统一标准溶液进行了 6 次重复测定：相对误差范围分别为-10%~5.0%，-6.0%~2.5%，-0.56%~6.1%；相对误差最终值分别为-1.7%±14%，-2.1%±6.2%，1.0%±5.0%。6家实验室分别对含高氯酸盐浓度为 14.9 µg/L、20.0 µg/L 和 45.0 µg/L 的统一有证标准物质进行了 6 次重复测定：相对误差范围分别为-2.8%~15%，-5.5%~4.5%，-4.4%~5.8%；相对误差最终值分别为 1.6%±13%，-0.33%±7.8%，-0.48%±7.2%。6家实验室对高氯酸盐平均测定浓度范围分别为 6.4 µg/L~7.5 µg/L，653 µg/L~718 µg/L，1.5 µg/L~3.7 µg/L 和 4.42×10^4 µg/L~ 4.92×10^4 µg/L 的统一地表水、地下水、生活污水和工业废水（烟花爆竹企业循环池水）样品进行加标，加标浓度范围分别为 5.0 µg/L~10.0 µg/L，500 µg/L~800 µg/L，2.0 µg/L~9.9 µg/L， 5.00×10^4 µg/L~ 6.00×10^4 µg/L，加标样品 6 次重复测定：加标回收率范围分别为 91.7%~104%，95.4%~106%，89.9%~100%，97.4%~114%；加标回收率最终值分别为 96.4%±9.8%，100%±7.0%，96.9%±8.0%，96.4%±9.8%。

离子色谱法碳酸盐淋洗体系，6家实验室分别对含高氯酸盐浓度为 2.0 µg/L、20.0 µg/L 和 180 µg/L 的统一标准溶液进行了 6 次重复测定：相对误差范围分别为 0%~5.0%，-6.5%~3.0%，-3.3%~3.9%；相对误差最终值分别为 0.83%±4.0%，0.083%±7.4%，0.10%±5.8%。6家实验室分别对含高氯酸盐浓度为 14.9 µg/L、20.0 µg/L 和 45.0 µg/L 的统一有证标准物质进行了 6 次重复测定：相对误差范围分别为-1.3%~7.4%，-1.0%~7.0%，0.44%~4.0%；相对误差最终值分别为 2.2%±7.0%，2.7%±5.8%，2.2%±3.0%。6家实验室对高氯酸盐平均测定浓度范围分别为 6.6 µg/L~7.5 µg/L，660 µg/L~734 µg/L，2.9 µg/L~4.5 µg/L 和 4.61×10⁴ µg/L~5.02×10⁴ µg/L 的统一地表水、地下水、生活污水和工业废水（烟花爆竹企业循环池水）样品进行加标，加标浓度范围分别为 5.0 µg/L~10.0 µg/L，350 µg/L~1.00×10³ µg/L，2.0 µg/L~10.0 µg/L，2.83×10⁴ µg/L~6.00×10⁴ µg/L，加标样品 6 次重复测定：加标回收率范围分别为 85.0%~105%，89.4%~116%，85.0%~100%，87.4%~114%；加标回收率最终值分别为 94.7%±17%，102%±19%，91.9%±10%，98.6%±20%。

不同方法正确度结果详见表 A.3-2-2。

表 A.3-2-2 方法正确度

方法	样品类型		浓度 (µg/L)	加标浓度 (µg/L)	相对误差/回收率范围 (%)	相对误差/回收率最终值 (%)
高效液相色谱-质谱法	标准溶液		0.20	/	-10~15	4.2±18
			2.00	/	-8.0~1.0	-3.6±7.0
			18.0	/	-5.0~3.9	0.55±6.8
	有证标准物质		14.9	/	-6.0~15	2.7±14
			20.0	/	-3.5~4.5	1.3±6.2
			45.0	/	-4.4~5.8	1.3±7.0
	实际样品	地表水	6.93~7.74	5.00~10.0	89.6~114	102±16
		地下水	622~691	600~1.00×10 ³	101~104	103±2.4
		生活污水	2.27~2.96	2.00~5.00	86.0~103	96.8±12
		工业废水	4.67×10 ⁴ ~5.33×10 ⁴	5.00×10 ⁴ ~6.00×10 ⁴	81.6~119	99.6±24
离子色谱法氢氧根淋洗体系	标准溶液		2.0	/	-10~5.0	-1.7±14
			20.0	/	-6.0~2.5	-2.1±6.2
			180	/	-0.56~6.1	1.0±5.0
	有证标准物质		14.9	/	-2.8~15	1.6±13
			20.0	/	-5.5~4.5	-0.33±7.8
			45.0	/	-4.4~5.8	-0.48±7.2
	实际样品	地表水	6.4~7.5	5.0~10.0	91.7~104	96.4±9.8
		地下水	653~718	500~800	95.4~106	100±7.0
		生活污水	1.5~3.7	2.0~9.9	89.9~100	96.9±8.0
		工业废水	4.42×10 ⁴ ~4.92×10 ⁴	5.00×10 ⁴ ~6.00×10 ⁴	97.4~114	96.4±9.8
离子色	标准溶液		2.0	/	0~5.0	0.83±4.0

谱法碳酸盐淋洗体系			20.0	/	-6.5~3.0	0.083±7.4
			180	/	-3.3~3.9	0.10±5.8
	有证标准物质		14.9	/	-1.3~7.4	2.2±7.0
			20.0	/	-1.0~7.0	2.7±5.8
			45.0	/	0.44~4.0	2.2±3.0
	实际样品	地表水	6.6~7.5	5.0~10.0	85.0~105	94.7±17
		地下水	660~734	350~1.00×10 ³	89.4~116	102±19
		生活污水	2.9~4.5	2.0~10.0	85.0~100	91.9±10
		工业废水	4.61×10 ⁴ ~5.02×10 ⁴	2.83×10 ⁴ ~6.00×10 ⁴	87.4~114	98.6±20

A.3.3 方法各项特性指标是否达到预期要求

方法各项特性指标均达到预期要求。

A.3.4 各验证实验室达到的方法质控指标范围

(1) 空白实验

根据附件一验证报告表 A.2-4-1，不同仪器条件下，高效液相色谱-质谱法的实验室空白均低于方法检出限，因此本标准拟规定高效液相色谱-质谱法每 20 个或每批次样品（少于 20 个），应至少做 1 个空白试样分析，空白试样测定结果应低于方法检出限。

不同仪器条件下，离子色谱法氢氧根淋洗体系和碳酸盐淋洗体系的实验室空白均低于方法检出限，因此本标准拟规定离子色谱法每 20 个或每批次样品（少于 20 个），应至少做 1 个空白试样分析，空白试样测定结果应低于方法检出限。

(2) 校准

根据附件一验证报告表 A.2-4-2，不同仪器条件下测得的高效液相色谱-质谱法、离子色谱法氢氧根淋洗体系和碳酸盐淋洗体系的标准曲线线性相关系数均≥0.999。因此，本标准拟规定采用最小二乘法时，高效液相色谱-质谱法标准曲线线性相关系数应≥0.999，否则应重新绘制标准曲线。考虑到方法的适用性，平均相对响应因子法的相对响应因子相对标准偏差≤20%，也可用于样品测定；离子色谱法标准曲线至少包含 6 个浓度点（含 0 浓度点），线性相关系数应≥0.999，否则应重新绘制标准曲线。

根据附件一验证报告表 A.2-4-2，不同仪器条件下，高效液相色谱-质谱法的中间点浓度测定的相对误差范围为-6.8 %~5.0 %。因此本标准拟规定高效液相色谱-质谱法每 20 个或每批次样品（少于 20 个）应至少分析 1 个标准曲线中间浓度点标准溶液或有证标准物质，标准曲线中间浓度点标准溶液测定结果与标准曲线该点浓度的相对误差应在±10%以内，或有证标准物质测定浓度在给定浓度范围内。否则，应重新建立标准曲线。

根据附件一验证报告表 A.2-4-2，不同仪器条件下，离子色谱法氢氧根淋洗体系和碳酸盐淋洗体系的中间点浓度测定的相对误差范围为-7.6 %~1.6 %。因此本标准拟规定离子色谱

法每 20 个或每批次样品（少于 20 个）应至少分析 1 个标准曲线中间浓度点标准溶液或有证标准物质，标准曲线中间浓度点标准溶液测定结果与标准曲线该点浓度的相对误差应在 $\pm 10\%$ 以内，或有证标准物质测定浓度在给定浓度范围内。否则，应重新建立标准曲线。

（3）精密度

根据附件一验证报告表 A.2-4-3，不同仪器条件下，高效液相色谱-质谱法平行样测定的相对偏差范围为 $1.0\% \sim 6.7\%$ 。因此，本标准拟规定高效液相色谱-质谱法每 20 个或每批次样品（少于 20 个）至少测定 1 个平行样，平行样测定结果的相对偏差应在 $\pm 20\%$ 以内。

根据附件一验证报告表 A.2-4-3，不同仪器条件下，离子色谱法氢氧根淋洗体系和碳酸盐淋洗体系平行样测定的最大相对偏差范围为 $0.28\% \sim 14\%$ 。因此，本标准拟规定离子色谱法每 20 个或每批次样品（少于 20 个）至少测定 1 个平行样，平行样测定结果的相对偏差应在 $\pm 20\%$ 以内。

（4）正确度

根据附件一验证报告表 A.2-4-4，不同仪器条件下，高效液相色谱-质谱法测定实际样品的加标回收率范围为 $81.6\% \sim 119\%$ 。因此，本标准拟规定高效液相色谱-质谱法每 20 个或每批次样品（少于 20 个）至少测定 1 个基体加标样品或有证标准物质，加标回收率应控制在 $80\% \sim 120\%$ 之间，或有证标准物质测定浓度在给定浓度范围内。

根据附件一验证报告表 A.2-4-4，不同仪器条件下，离子色谱法氢氧根淋洗体系和碳酸盐淋洗体系测定实际样品的加标回收率范围为 $85.0\% \sim 116\%$ 。因此，本标准拟规定离子色谱法每 20 个或每批次样品（少于 20 个）至少测定 1 个基体加标样品或有证标准物质，加标回收率应控制在 $80\% \sim 120\%$ 之间，或有证标准物质测定浓度在给定浓度范围内。

A.3.5 根据各验证实验室提出的对方法的各种意见，考虑是否对方法进行改进及理由

各验证实验室均按照验证方案要求顺利完成方法验证工作，未提出改进建议。