

附件3

《水质 丙烯酸的测定 离子色谱法
（征求意见稿）》
编制说明

《水质 丙烯酸的测定 离子色谱法》编制组

二〇二二年二月

项目名称：水质 丙烯酸的测定 离子色谱法

项目统一编号：2020-20

项目承担单位：天津市生态环境监测中心

编制组主要成员：关玉春、杨璟爱、赵莉、陈晨、张亚尼、王记鲁、林冬、

李静、于晓青、杨华

环境标准研究所技术管理负责人：刘丽颖

生态环境监测司项目负责人：楚宝临

目 录

1	项目背景.....	1
1.1	任务来源.....	1
1.2	工作过程.....	1
2	标准制订的必要性分析.....	2
2.1	丙烯酸的环境危害.....	2
2.2	相关生态环境标准和生态环境管理工作的需要.....	3
3	国内外相关分析方法研究.....	4
3.1	主要国家、地区及国际组织相关分析方法研究.....	5
3.2	国内相关分析方法研究.....	6
3.3	文献资料研究.....	6
4	标准制订的基本原则和技术路线.....	10
4.1	标准制订的基本原则.....	10
4.2	标准制订的技术路线.....	11
5	方法研究报告.....	13
5.1	方法研究的目标.....	13
5.2	方法原理.....	13
5.3	试剂和材料.....	13
5.4	仪器和设备.....	14
5.5	样品.....	15
5.6	分析步骤.....	24
5.7	结果计算.....	59
6	方法验证.....	59
6.1	方法验证方案.....	59
6.2	方法验证过程及结论.....	62
7	与开题报告的差异说明.....	65
8	参考文献.....	65
附 1	方法验证报告.....	68

《水质 丙烯酸测定 离子色谱法（征求意见稿）》

编制说明

1 项目背景

1.1 任务来源

2020年5月，根据《关于开展2020年度国家环境保护标准项目实施工作的通知》（环办法规函〔2020〕320号），生态环境部生态环境监测司向天津市生态环境监测中心下达了编制《水质 丙烯酸的测定 离子色谱法》的项目计划书，项目统一编号为：2020-20。

1.2 工作过程

1.2.1 成立标准编制组

2020年5月任务下达后，天津市生态环境监测中心立即成立标准编制组（以下简称编制组），专门承担此项标准的研究制订工作，并完成了任务书和合同书的填报。编制组成员包括多名精通离子色谱和水质分析工作的同志。

1.2.2 查询国内外相关标准和文献资料

2020年5月~6月，根据《国家环境保护标准制修订工作管理办法》（国环规科技〔2017〕1号）的相关规定，编制组检索、查询和收集国内外相关标准和文献资料，对现有的关于丙烯酸的分析方法、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 编写开题论证报告

2020年6月~12月，编制组根据拟定的技术路线，开展了样品保存、前处理、干扰和消除以及离子色谱仪测定最佳条件优化等相关实验研究，并在此基础上编写了开题论证报告及标准草案。

1.2.4 召开开题论证会

2021年2月，生态环境监测司召开了本项目开题论证视频会。专家委员会听取了编制组的汇报，经过质询、讨论，通过了本项目的开题论证，并提出以下修改意见：

- （1）离子色谱法测定的是丙烯酸根，标准题目应由相关管理部门确定；
- （2）验证单位要有代表性，使用仪器和色谱柱要覆盖国产产品；
- （3）方法验证选择有代表性的实际样品（石油化工废水等）；

（4）按照《环境监测分析方法标准制修订技术导则》（HJ 168-2020），《环境保护标准出版技术指南》（HJ 565-2010）的相关要求进行标准文本和编制说明的编写。

会后，编制组根据意见进一步完善了验证方案。鉴于本标准为配套《石油化学工业污染物排放标准》（GB 31571-2015）和《合成树脂工业污染物排放标准》（GB 31572-2015）中

对水中丙烯酸排放控制，且参考其他同类标准题目，均未以酸根形式命名，建议不对标准题目进行修改。

1.2.5 方法验证工作

2021年3月~7月，根据《环境监测分析方法标准制修订技术导则》（HJ 168-2020）的要求，选择12家实验室进行方法验证，并将数据汇总、分析，形成了《方法验证报告》，并同时编制完成方法征求意见稿和编制说明。

1.2.6 召开征求意见稿技术审查会

2021年9月26日，生态环境监测司组织召开了本项目的征求意见稿技术审查会。专家组听取了标准编制组的汇报，经过质询、讨论，专家组通过了该标准征求意见稿的技术审查，并提出以下修改意见和建议：

（1）编制说明中进一步确认丙酸的干扰；完善质量保证和质量控制指标的确定依据；增加国产仪器的色谱图；

（2）标准文本中进一步完善干扰和消除的表述；简化准确度章节的内容；

（3）按照《环境监测分析方法标准制修订技术导则》（HJ 168-2020）和《环境保护标准编制出版技术指南》（HJ 565-2010）对标准文本和编制说明进行编辑性修改。

会后，编制组按照专家意见对标准文本征求意见稿和编制说明进行了修改，开展了丙酸干扰实验，编制说明中完善了质量保证和质量控制指标的确定依据，增加了国产仪器色谱图，标准文本中修改了干扰和消除的表述，简化了准确度章节的内容，增加了准确度资料性附录。

2 标准制订的必要性分析

2.1 丙烯酸的环境危害

2.1.1 丙烯酸的基本理化性质

丙烯酸（Acrylic acid），别称2-丙烯酸、聚合级丙烯酸、败脂酸、乙烯基甲酸，分子式 $C_3H_4O_2$ ，分子量为72.06。丙烯酸是最简单的不饱和羧酸，由一个乙烯基（ $-C_2H_3$ ）和一个羧基（ $-COOH$ ）组成。

丙烯酸熔点 $13.5\text{ }^\circ\text{C}$ ，沸点 $140.9\text{ }^\circ\text{C}$ ，相对密度（ $20\text{ }^\circ\text{C}$ ， $4\text{ }^\circ\text{C}$ ）为1.05，化学性质活泼，可溶于水、醇、醚、苯、丙酮、氯仿等，是一种挥发性有机物（VOCs）。常温下为无色液体，有刺激性气味，酸性较强具有腐蚀性，有中等毒性，易燃，易爆。其蒸气与空气可形成爆炸性混合物，遇明火、高热能引起燃烧爆炸，爆炸上限为8.0%，爆炸下限为2.4%；与氧化剂能发生强烈反应；若遇高热，可发生聚合反应，放出大量热量而引起容器破裂和爆炸事故；遇热、光、水分、过氧化物及铁质易自聚而引起爆炸^[1]。

2.1.2 丙烯酸的环境危害

2.1.2.1 丙烯酸的来源及污染途径

（1）天然生物源排放

丙烯酸可由海洋中的浮游植物分泌产生，海洋中的丙烯酸往往以天然生物源为主，开放

海域中丙烯酸的浓度低于 100 nmol/L，但在棕囊藻属水华期间，丙烯酸浓度可达到 1 $\mu\text{mol/L}$ ^[2]。

丙烯酸的前体物为 β -二甲基巯基丙酸内盐 (dimethylsulfoniopropionate, DMSP)，自然界中 DMSP 的含量丰富，主要由海洋中浮游植物（如海藻）及某些陆地或水生植物产生，它是生物体的一种渗透保护剂、抗氧化剂以及低温防护剂，也是海洋微生物食物链中硫和碳通量的重要组成部分。海水中的丙烯酸主要通过 DMSP 分解产生。DMSP 在细菌或藻类中 DMSP 裂解酶的催化作用下可裂解产生丙烯酸，另外 DMSP 还能通过去甲基作用降解产生丙烯酸^[3]。

(2) 人为污染源排放

丙烯酸是重要的化工基础原料，在精细化工领域占有举足轻重的地位，是重要的有机合成原料及合成树脂单体，应用于众多领域的聚合物生产，包括树脂、合成纤维、建材、涂料、日用化学品、纺织、胶粘剂、医疗、水处理以及电子等领域^[4]。然而，聚合反应制造工艺可能会留下少量未聚合丙烯酸单体的残留物，导致含有丙烯酸单体的工业废水排入河流以及近岸海域，造成水体污染；同时，在生产过程中气态丙烯酸也会污染环境空气^[5]。

2.1.2.2 丙烯酸的环境危害

丙烯酸的危害主要体现在以下两个方面：

(1) 对水体的危害

丙烯酸酸性较强，受污染的水体酸化，导致耐酸的藻类、真菌增多，而有根植物、细菌和脊椎动物减少，有机物的分解率降低，严重的会导致湖泊、河流中鱼类减少或死亡^[2,5]，从而破坏水体生态系统。

(2) 对生物体的危害

丙烯酸溶液或高浓度蒸气对眼睛、鼻粘膜有刺激性，沾在皮肤上对皮肤有腐蚀及刺激性，具有中等毒性^[1]。同时丙烯酸对淡水藻类等生物也有较大毒性，其急性毒性 $L(E)C_{50}$ 值甚至能够达到 0.1 mg/L^[25]。

2.2 相关生态环境标准和生态环境管理工作的需要

在我国现行的生态环境标准中，《石油化学工业污染物排放标准》（GB 31571-2015）和《合成树脂工业污染物排放标准》（GB 31572-2015）中对水中丙烯酸排放限值进行了规定，规定丙烯酸的排放限值均为 5 mg/L，但是尚无配套的监测分析方法。

此外，《生活饮用水卫生标准》（GB 5749-2006）附录 A（资料性附录，生活饮用水水质参考指标及限值）表 A.1 中规定丙烯酸限值为 0.5 mg/L，未提供配套的监测分析方法。《食品安全国家标准 食品接触材料及制品用添加剂使用标准》（GB 9685-2016）中规定丙烯酸和甲基丙烯酸的迁移限量为 6.0 mg/kg，未提供配套的监测分析方法。《工作场所有害因素职业接触限值 第 1 部分：化学有害因素》（GBZ 2.1-2019）规定丙烯酸的时间加权平均容许浓度（PC-TWA）限值为 6 mg/m³，其配套分析方法为《工作场所有毒物质测定羧酸类化合物》（GBZ/T 160.59-2004），检测方法为溶剂解吸-气相色谱法，检出限为 100 mg/L。

丙烯酸作为重要的基础原料，应用广泛，其对水体的影响不容忽视，但由于目前国内尚无相应的国家或行业标准监测方法，因此制订水质丙烯酸测定的标准方法，满足石油化学工

业、合成树脂工业污染物排放标准的要求势在必行。

3 国内外相关分析方法研究

目前丙烯酸含量的测定方法主要有气相色谱法、液相色谱法、质谱法、荧光光谱法和离子色谱法等。

(1) 气相色谱法

气相色谱法常用于测定水中丙烯酸的含量。从复杂体系中分离丙烯酸可使用毛细管柱或填充柱，但由于丙烯酸是一种强酸性化合物，在气相色谱法中一般需要用极性柱进行分离，响应值较低，检出限相对较高^[1]。另外，丙烯酸的极性、沸点高，采用气相色谱法分离时，色谱柱选择不恰当，会导致色谱峰保留时间过长、色谱峰拖尾及峰形不对称等问题的出现^[6]。测定丙烯酸一般使用氢火焰离子化检测器（FID）或电子捕获检测器（ECD）。FID 是一种破坏性检测器，不能对色谱分离得到的物质进行后续分析。以 ECD 为检测器时往往需要衍生化含有丙烯酸的样品，而衍生化试剂常有毒性，且操作步骤复杂^[7]。

(2) 液相色谱法

液相色谱法通过液相分离系统将丙烯酸与其他短链有机物分子分离，再通过光化学检测器或电化学检测器对丙烯酸进行检测。当使用紫外检测器时，以磷酸水溶液/乙腈或硼酸缓冲溶液/甲醇等试剂作为流动相，在 200 nm 左右波长进行检测，而羧基的最大吸收波长为 200 nm~210 nm，因此可以保证仪器对丙烯酸具有较高的检测灵敏度^[8]。当使用电化学检测器时，利用多晶铂电极作为电流传感器，以硫酸为流动相，在色谱分离后对丙烯酸进行分析检测^[9]。由于液相色谱法需要使用大量有毒溶剂或强酸溶液作为流动相，实验操作及废液处理过程均会对实验人员和环境造成潜在的危害。

(3) 质谱法

气相色谱-质谱法或液相色谱-质谱法结合了色谱的高效分离和质谱的准确定性两方面的优点，当各组分得以在色谱柱中彼此分离后，顺序进入检测器中被检测、记录下来。质谱分析是一种测量离子荷质比（电荷-质量比）的分析方法，它使试样中各组分在离子源中发生电离，生成不同荷质比的带正电荷的离子，经加速电场的作用，形成离子束，进入质量分析器。在质量分析器中，再利用电场和磁场使发生相反的速度色散，将它们分别聚焦而得到质谱图，从而确定其质量。这种分析方法检出限低，但前处理过程非常复杂，需要经过繁琐的衍生预处理阶段，仪器价格昂贵且需精细维护，检测成本较高，并且由于沸点和检测范围的限制，相比于小分子量的丙烯酸，更擅长检测结构复杂的长链、多环物质^[10,11]。

(4) 荧光光谱法

荧光光谱法测定丙烯酸，通过检测有机荧光探针与丙烯酸结合后产物的荧光强度，对溶液中丙烯酸的浓度进行测定。该方法在光活化 1,3-偶极环加成法作用下，使丙烯酸与二芳基四唑类探针反应，生成荧光吡啶啉产物。反应产物的荧光强度与溶液中丙烯酸的浓度成正比，通过荧光光谱仪测定荧光强度即可得到对应的丙烯酸浓度。该方法检测速度快，可在 2 min 内完成丙烯酸的测定，步骤简单，可配合便携光谱仪器进行现场快速检测。与传统的气相色谱法、液相色谱法以及质谱法相比，荧光光谱法具有操作技术门槛低，检测速度快，前处理步骤少等优点^[12]。然而有机荧光探针具有一定毒性，光稳定性差，合成步骤繁琐，且费用

较高，导致该方法的推广存在困难。

(5) 离子色谱法

离子色谱法是以离子交换树脂为固定相，对离子性物质进行分离，用电导、安培或紫外-可见检测器连续检测流出物信号变化的一种色谱方法^{[13]-[15]}。而今，离子色谱法已是一项成熟的分析技术，成为无机分析阴阳离子和小分子极性有机阴离子的首选方法，因此十分适合应用于水中丙烯酸的测定，该法主要具有以下优点：

a) 操作简便，无需萃取等复杂前处理；使用电化学膜做抑制器，无需再生，可保持连续工作。

b) 一次进样可同时测定多种离子，提高检测效率，缩短分析时间。

c) 灵敏度高，离子色谱分析的浓度范围为 $\mu\text{g/L} \sim \text{mg/L}$ 。通过增加进样量或浓缩等方法检出限可更低。

d) 选择性好，离子色谱法的选择性主要由选择适当的分离和检测系统来达到，色谱柱固定相对选择性的影响较大。由于选择性较好，因此干扰较少。

e) 系统漂移小、稳定性较好、重复性佳。同一台仪器在色谱柱、进样量、淋洗液浓度与流速均保持不变的情况下，丙烯酸的保留时间几乎不变，同浓度标准物质的峰面积也基本相同。

f) 可配备在线淋洗液发生器，得到所需准确浓度的无污染淋洗液，淋洗液不与空气接触，避免了 CO_2 溶入淋洗液中生成 CO_3^{2-} ，从而杜绝基线漂移和鬼峰的出现。

各个方法的优缺点比较见表 1。

表 1 丙烯酸分析方法的比较

分析方法	优点	缺点
气相色谱法	分析方法较为成熟	丙烯酸酸性较强、极性高、沸点高，利用极性柱分离，容易产生响应值较低、色谱峰保留时间过长、色谱峰拖尾及峰型不对称等现象。以 ECD 为检测器时往往需要衍生化含有丙烯酸的样品，衍生化试剂有毒性，且操作步骤复杂
液相色谱法	分析方法较为成熟	前处理复杂，需要使用大量有毒溶剂或强酸溶液作流动相，对实验人员和环境存在潜在危害
质谱法	较适宜检测结构复杂的长链及多环物质	前处理过程非常复杂，需要经过繁琐的衍生预处理阶段；仪器价格昂贵需精细维护
荧光光度法	分析时间短，操作简单	需要合成特定荧光探针，检测成本高。有机荧光探针具有一定毒性，光稳定性差
离子色谱法	操作简便，无需复杂前处理；灵敏度高，选择性好，系统稳定性较好，重复性佳，试剂绿色环保、成本低	分析复杂体系样品时需要使用前处理柱

3.1 主要国家、地区及国际组织相关分析方法研究

经查阅，ISO、EPA、ASTM、EN、JIS、KS 等体系相关标准中尚未有关于丙烯酸的标

准分析方法或相关说明。

3.2 国内相关分析方法研究

国内关于丙烯酸的测定方法主要针对工作场所丙烯酸气体和工业用途丙烯酸的测定,均采用气相色谱法。《工作场所有毒物质测定羧酸类化合物》(GBZ/T 160.59-2004)规定了气相色谱法测定工作场所中丙烯酸气体浓度的方法,该方法采用丙酮解吸采样管中的硅胶,用 FID 检测器进行检测;《工业用丙烯酸及酯 第 1 部分:工业用丙烯酸》(GB/T 17529.1-2008)规定了工业用丙烯酸的气相色谱法,使用火焰离子化检测器,内标法定量。具体内容见表 2。

表 2 国内丙烯酸测定的相关标准

行业	标准名称	测定方法	检出限或测定范围
卫生	《工作场所有毒物质测定羧酸类化合物》(GBZ/T 160.59-2004)	气相色谱法	检出限: 100 mg/L, 测定范围: 100 mg/L~1500 mg/L
工业	《工业用丙烯酸及酯 第 1 部分:工业用丙烯酸》(GB/T 17529.1-2008)	气相色谱法	——

3.3 文献资料研究

3.3.1 国外文献中相关分析方法研究

Vairavamurthy 等^[7]介绍了一种气相色谱法测定复杂水样中丙烯酸含量的方法。该方法利用甲基叔丁基醚中溶解的三正辛基氧化磷酸进行萃取和预浓缩经过酸化的水样,以五氟苄溴衍生化样品,采用毛细管气相色谱-电子捕获法对其衍生化产物五氟丙烯酸苯酯进行定量分析,其检出限为 3 nmol/L。

Brown^[5]采用高效液相色谱法测定天然和污染的水环境及聚丙烯酸酯中的丙烯酸单体,该方法以 0.01% 正磷酸水溶液为流动相;在流速为 4 ml/min 条件下,采用紫外检测器,波长 195 nm 下进行测定的检出限为 0.05 mg/L。

Casella 等^[9]对液相色谱电化学检测法(LC-ED)测定丙烯酸进行了研究,该方法采用反相 C₁₈ 分析柱,以 50 mmol/L 硫酸为流动相,实现丙烯酸与其他化合物的色谱分离,利用一种新优化的两步电位时间波形,可以在酸性介质中在铂电极上直接测定丙烯酸。

Zhi Yi Lee 等^[12]利用荧光光谱法测定丙烯酸,通过检测有机荧光探针与丙烯酸结合后产物的荧光强度,对溶液中丙烯酸的浓度进行测定。该方法在光活化 1,3-偶极环加成法作用下,使丙烯酸与二芳基四唑类探针反应,生成荧光吡唑啉产物。反应产物的荧光强度与溶液中丙烯酸的浓度成正比,通过荧光光谱仪测定荧光强度即可得到对应的丙烯酸浓度。该方法检测速度快,步骤简单,但有机荧光探针具有一定毒性,光稳定性差,合成步骤繁琐。

3.3.2 国内文献中相关分析方法研究

吴泽学^[6]利用气相色谱法,同时分析丙烯腈反应器流出物中的丙烯腈、乙腈、丙烯醛、丙烯酸。该方法选用中等极性毛细管色谱柱 DB-FFAP (60 m×0.32 mm×0.50 m),通过程序升温,实现了一次进样同时分析丙烯腈反应器流出物中的丙烯腈、乙腈、丙烯醛、丙烯酸,分析时间为 20 min。由于丙烯酸的极性、沸点高,采用气相色谱法分离时,容易导致色

谱峰保留时间过长、色谱峰拖尾及峰形不对称等问题的出现；另外，由于丙烯酸酸性较强，毛细管柱会对丙烯酸产生轻微吸附作用，因此，可以在进样前注入 7 针 2 μl 现配的 0.1% 甲酸溶液，每次进样间隔 10 min，使毛细管柱保持在酸性环境中，以减少丙烯酸色谱峰拖尾。

陆益民等^[4]以正丁醇为内标，采用 10% PEG-20M (3 m \times 3 mm) 填充柱直接进样，以 FID 为检测器，建立了气相色谱法直接进样测定乳酸催化制备丙烯酸反应液中的乳酸和丙烯酸含量的方法。

王华等^[16]采用正丙烷为内标物，使用内壁涂改性的聚乙二醇毛细管柱，以 FID 为检测器，建立了气相色谱法测定丙烷氧化制丙烯酸液相组分含量分析方法，并对该方法的准确性及各种影响因素进行了研究。

王华等^[11]利用气相色谱-质谱法对测定丙烯酸进行了较系统的研究，考察了丙烯酸中的阻聚剂和其它成分测定的气相色谱条件。该法用一次进样可同时测定丙烯酸中各组分和阻聚剂，大大节省了检测时间，为工业生产丙烯酸测定提供了一种快速、有效的方法。

张丽芬等^[17]采用高效液相色谱法 (HPLC)，用 YWG C₁₈ (3 mm \times 300 mm) 柱，对高吸水性树脂中残留丙烯酸含量进行了分析，以硼酸钠缓冲溶液和甲醇为流动相，用紫外检测器在 210 nm 波长下测定丙烯酸含量。

成启刚等^[8]介绍了高吸水性树脂中残余丙烯酸的 HPLC 分析方法。该方法以乙腈和 0.1% 磷酸水溶液为流动相，用紫外检测器，在 200 nm 波长下测定高吸水性树脂中残余丙烯酸的含量，提出了一种快速、准确的分析方法。

马丽娜^[18]采用 HPLC 法，以乙腈和 0.1% 磷酸水溶液为流动相，用紫外检测器，在 214 nm 波长下测定无盐咪唑啉中丙烯酸的含量。结果表明，丙烯酸含量在 9.09 mg/L \sim 77.27 mg/L 范围时与峰面积有良好的线性关系，该方法的检出限和定量限分别为 0.1 mg/L 和 0.3 mg/L。

黄桂荣等^[23]采用离子色谱法测定废气中的丙烯酸，该方法利用 IonPac AS23 分离柱，以 4.5 mmol/L 碳酸钠和 0.8 mmol/L 碳酸氢钠混合溶液为淋洗液，用电导检测器测定丙烯酸。几种常见的无机阴离子对分析无干扰。该方法对有组织废气和无组织废气的检出限分别为 0.04 mg/m³ 和 0.003 mg/m³。

于海英^[24]建立离子色谱测定化妆品中丙烯酸残留量的方法。化妆品样品经超声提取后，以 IonPac AS11-HC 阴离子柱 (4 mm \times 250 mm) 分离，淋洗液为 30 mmol/L KOH，流速为 0.8 ml/min，采用电导检测器检测，标准曲线法定量，检出限 (S/N=3) 为 4.8 mg/kg。该方法操作简单、快速、灵敏度高，可用于化妆品中丙烯酸残留量的检测。

石海宁等^[19]建立了一种利用离子色谱同时测定乳酸催化脱水产物中乳酸及丙烯酸的阴离子交换色谱法 (AEC)。他选择 Metrohm A Supp 5 阴离子交换柱 (150 mm \times 4.0 mm)，以 2 mmol/L Na₂CO₃ 和 2 mmol/L NaHCO₃ 混合水溶液为淋洗液，流速为 0.7 ml/min，进样量为 20 μl ，采用化学抑制电导检测技术，使乳酸和丙烯酸在 6 min 内即可实现完全分离。此条件下丙烯酸的检出限为 35 $\mu\text{g/L}$ 。该方法准确、快速、灵敏、重现性好。

余家胜等^[20]建立了同时测定纺织业退浆料中的 2 种目标有机酸——丙烯酸和对苯二甲酸 (PTA) 的离子色谱快速检测方法。该方法使用的分析柱为 IonPacAS11-HC 分析柱 (4 mm \times 250 mm)，以 KOH 为淋洗液进行梯度洗脱，梯度洗脱过程为 0 min \sim 8 min, 10 mmol/L KOH; 8.1 min \sim 18 min, 45 mmol/L KOH; 18.1 min \sim 25 min, 10 mmol/L KOH, 流速为 1.0

ml/min, 采用抑制型电导检测, 外标法定量, 此条件下丙烯酸的检出限为 12.5 μg/L。结果表明, 该方法可用于丙烯酸和对苯二甲酸的检测, 具有简便、快速、灵敏、选择性好等优点。

陈霞等^[13]建立了离子色谱法测定饮用水中甲酸、乙酸、丙烯酸、一氯乙酸、二氯乙酸和三氯乙酸的方法, 该方法使用大容量的阴离子交换柱, 将水样经简单的前处理柱后, 用 IonPac AS23 阴离子交换柱 (4 mm×250 mm) 分离待测物, 以 KOH 溶液为淋洗液进行梯度淋洗, 流量为 1.0 ml/min, 进样量为 500 μl, 柱温为 28 °C, 利用抑制型电导检测器同时测定饮用水中甲酸、乙酸、丙烯酸、一氯乙酸、二氯乙酸和三氯乙酸, 其中丙烯酸的检出限为 1.3 μg/L。

范志庆等^[21]建立了用离子色谱法测定丙烯酸丁酯生产废水中丙烯酸和对甲基苯磺酸的方法。该方法采用 IonPac AS11-HC 阴离子色谱柱, 30 mmol/L NaOH 淋洗液, 流速 1 ml/min, 抑制电流 75 mA, 进样量 25 μl。丙烯酸根的检测下限为 0.44 mg/L, 该方法不受常规无机阴离子干扰, 方法简便、灵敏、可靠。

施超欧等^[22]建立了用离子色谱法测定丙烯酸废液中丙烯酸和甲基磺酸的新方法。该方法采用 NJ-SA4 阴离子分析柱, 1.5 mmol/L NaHCO₃ 为淋洗液, 流速为 1.5 ml/min, 进样量为 25 μl。该方法能够实现对丙烯酸快速、简便的测定。

以上国内文献主要内容汇总见表 3 和表 4。

表 3 国内文献中不同方法测定丙烯酸文献汇总

检测方法	测定介质	测定过程简述	检出限	参考文献
气相色谱法	丙烯腈反应器流出物	进样前注入 7 针 2 μl 现配的 0.1%甲酸溶液, 每次进样间隔 10 min, 使毛细管柱保持酸性环境。选用中等极性毛细管色谱柱 DB-FFAP (60 m×0.32 mm×0.50 m), 通过程序升温, 同时分析丙烯腈反应器流出物中的丙烯腈、乙腈、丙烯醛、丙烯酸。	—	吴泽学 ^[6]
	乳酸催化制备丙烯酸反应液	以正丁醇为内标, 采用 10%PEG-20M (3 m×3 mm) 填充柱直接进样, 以 FID 为检测器。	1.21 mg/L	陆益民等 ^[4]
	丙烷氧化制丙烯酸液相	正丙烷为内标物, 使用内壁涂改性的聚乙二醇毛细管柱, 以 FID 为检测器。	—	王华等 ^[16]
气相色谱-质谱法	工业品中的丙烯酸	选用 HP-FFAP (60 m×0.32 mm×0.50 m) 色谱柱, 程序升温, 以 FID 为检测器。质谱电离方式 EI, 电子能量 70 eV, 离子源温度 230°C, 接口温度 280°C, 扫描范围 20 u~400 u, 电子倍增电压 1400 V。	—	王华等 ^[11]
高效液相色谱法	高吸水性树脂	用 YWGC18 (3 mm×3 mm) 柱, 以硼酸钠缓冲溶液和甲醇为流动相, 用紫外检测器在 210 nm 波长下测定丙烯酸含量。	—	张丽芬等 ^[17]
	高吸水性树脂	以乙腈和 0.1%磷酸水溶液为流动相, 用紫外检测器, 在 200 nm 波长下测定高吸水性树脂中残余丙烯酸的含量。	—	成启刚等 ^[8]
	无盐咪唑啉	以乙腈和 0.1%磷酸水溶液为流动相, 用紫外检测器, 在 214 nm 波长下测定无盐咪唑啉中丙烯酸的含量。	0.1 mg/L	马丽娜 ^[18]

表 4 国内文献中离子色谱法测定丙烯酸文献汇总

测定介质	色谱柱型号	淋洗液	检测器	进样量	流速	检出限	参考文献
废气	IonPac AS23 (4 mm×250 mm)	4.5 mmol/L Na ₂ CO ₃ -0.8 mmol/L NaHCO ₃	抑制型 电导检 测器	25 μl	1.0 ml/min	有组织废气 0.04 mg/m ³ 无组织废气 0.003 mg/m ³	黄桂 荣等 [23]
化妆品	IonPac AS11-HC (4 mm×250 mm)	30 mmol/L KOH	抑制型 电导检 测器	25 μl	0.8 ml/min	4.8 mg/kg	于海 英[24]
乳酸 催化 脱水 产物	Metrohm A Supp 5 (4 mm×150 mm)	2 mmol/L Na ₂ CO ₃ -2 mmol/L NaHCO ₃	抑制型 电导检 测器	20 μl	0.7 ml/min	35 μg/L	石海 宁等 [19]
纺织 业退 浆料	IonPac AS11-HC (4 mm×250 mm)	梯度淋洗: 0 min~8 min, 10 mmol/LKOH; 8.1 min~18 min, 45 mmol/LKOH; 18.1 min~25 min, 10 mmol/LKOH	抑制型 电导检 测器	25 μl	1.0 ml/min	12.5 μg/L	余家 胜等 [20]
饮用 水	IonPac AS23 (4 mm×250 mm)	梯度淋洗: 0 min~ 11 min, 3 mmol/LKOH; 11 min~20 min, 10 mmol/LKOH; 20 min~30 min, 30 mmol/LKOH	抑制型 电导检 测器	500 μl	1.0 ml/min	1.3 μg/L	陈霞 等[13]
丙烯 酸丁 酯生 产废 水	IonPac AS11-HC (4 mm×250 mm)	30 mmol/L NaOH	抑制型 电导检 测器	25 μl	1.0 ml/min	检测下限 0.44 mg/L	范志 庆等 [21]
丙烯 酸废 液	NJ-SA4	1.5 mmol/L NaHCO ₃	抑制型 电导检 测器	25 μl	1.5 ml/min	—	施超 欧等 [22]

综上所述,气相色谱法需要复杂前处理,操作繁琐;液相色谱法需要使用大量有毒试剂或强酸溶液,对实验人员和环境存在潜在危害;荧光光谱法所需有机荧光探针有毒性,光稳定性差且合成探针步骤繁琐,不宜推广;质谱法前处理过程复杂,需要经过繁琐的衍生预处理阶段,检测成本较高,且更擅长检测结构复杂的长链、多环物质。离子色谱法操作简便,无需复杂前处理、灵敏度高,选择性好、重复性佳,且所用试剂绿色环保,成本低,适于水中丙烯酸的测定,大量文献也证实了这一点。大多数离子色谱法测定丙烯酸的文献中采用了氢氧根梯度淋洗体系或碳酸盐等度淋洗体系,在流速为 1.0 ml/min 以及进样量为 25 μl 的条件下,以抑制型电导检测器测定丙烯酸。因此,编制组拟在借鉴并考察以上实验条件的基础上,对淋洗液浓度和柱温等条件进行优化,并增加了碳酸盐梯度淋洗体系测定条件,形成适用于水质丙烯酸测定的离子色谱法。

3.3.3 与本标准的关系

水质丙烯酸样品的采集按照《地表水和污水监测技术规范》(HJ/T 91-2002)、《污水

监测技术规范》(HJ 91.1-2019)、《地下水环境监测技术规范》(HJ 164-2020)的相关规定执行。

丙烯酸的前处理、仪器参数设置等参考《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)、《水质 氯酸盐、亚氯酸盐、溴酸盐、二氯乙酸和三氯乙酸的测定 离子色谱法》(HJ 1050-2019)等方法,建立适用于水质丙烯酸测定的离子色谱法。本标准与其他相关标准的比较见表5。

表5 本标准与其他国内相关标准的比较

方法名称	《水质 无机阴离子(F ⁻ 、Cl ⁻ 、NO ₂ ⁻ 、Br ⁻ 、NO ₃ ⁻ 、PO ₄ ³⁻ 、SO ₃ ²⁻ 、SO ₄ ²⁻)的测定 离子色谱法》(HJ 84-2016)	《水质 氯酸盐、亚氯酸盐、溴酸盐、二氯乙酸和三氯乙酸的测定 离子色谱法》(HJ 1050-2019)	本标准	
适用范围	地表水、地下水、生活污水和工业废水	地表水、地下水、生活污水和工业废水	地表水、地下水、生活污水和工业废水	
检出限	F ⁻ : 0.006 mg/L、Cl ⁻ : 0.007 mg/L、NO ₂ ⁻ : 0.016 mg/L、Br ⁻ : 0.016 mg/L、NO ₃ ⁻ : 0.016 mg/L、PO ₄ ³⁻ : 0.051 mg/L、SO ₃ ²⁻ : 0.046 mg/L、SO ₄ ²⁻ : 0.018 mg/L	氯酸盐: 0.005 mg/L、亚氯酸盐: 0.002 mg/L、溴酸盐: 0.002 mg/L、二氯乙酸: 0.005 mg/L、三氯乙酸: 0.01 mg/L	丙烯酸: 0.08 mg/L	
采样方法	按照 HJ 494、HJ/T 91 和 HJ/T 164 的相关规定	按照 HJ/T 91 和 HJ 164 的相关规定	按照 HJ/T 91、HJ 91.1 和 HJ 164 的相关规定	
样品保存	F ⁻ : 14 d、Cl ⁻ : 30 d、NO ₂ ⁻ : 2 d、Br ⁻ : 2 d、NO ₃ ⁻ : 7 d、PO ₄ ³⁻ : 2 d、SO ₃ ²⁻ (加甲醛): 7 d、SO ₄ ²⁻ : 30 d	调节 pH 至 7 左右, 4℃ 冷藏, 氯酸盐: 7 d、亚氯酸盐(加硫脲): 24 h(生活污水和工业废水 6 h)、0.002 mg/L、溴酸盐: 7 d、二氯乙酸: 2 d、三氯乙酸: 2 d	0℃~10℃ 冷藏, 2 d; 或 冷冻保存, 14 d	
前处理方法	清洁水样经水系针式微孔滤膜过滤器或抽滤装置过滤; RP 柱或 C ₁₈ 柱去除疏水性化合物; H 柱或 Na 柱去除重金属和过渡金属离子	经水系针式微孔滤膜过滤器过滤; Na 柱、Ag 柱和 Ba 柱去除氯离子和硫酸根干扰; C ₁₈ 柱或同类净化柱去除疏水性有机物	经水系针式微孔滤膜过滤器或抽滤装置过滤; C ₁₈ 柱或同类净化柱去除疏水性有机物; Na 柱去除重金属和过渡金属; Ag 柱和 Ba 柱分别去除氯离子和硫酸根干扰	
测定方法	色谱柱	阴离子分离柱	阴离子分离柱	阴离子色谱柱
	淋洗液	碳酸盐淋洗液或氢氧根淋洗液	碳酸盐淋洗液或氢氧根淋洗液	碳酸盐淋洗液或氢氧根淋洗液
	流速	1.0 ml/min~1.2 ml/min	1.0 ml/min~1.3 ml/min	0.8 ml/min~1.2 ml/min
	进样量	25 μl	200 μl	25 μl
	检测器	抑制型电导检测器	抑制型电导检测器	抑制型电导检测器

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

按照《国家生态环境标准制修订工作规则》和《环境监测分析方法标准制订技术导则》(HJ 168-2020)制定本标准,确保制订后的标准重点突出、内容准确、数据真实、通俗易懂、方法可操作性强。

(1) 确保本方法的检出限满足相关生态环境标准和环境管理工作的要求。

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下限的测定。《石油化学工业污染物排放标准》(GB 31571-2015)和《合成树脂工业污染物排放标准》(GB 31572-2015)规定丙烯酸限值为 5 mg/L,《生活饮用水卫生标准》(GB 5749-2006)对丙烯酸限值要求为 0.5 mg/L,因此将根据本实验室和 12 家方法验证单位测定结果综合确定方法检出限,确保本标准方法检出限能满足相关排放标准的要求。

(2) 确保本方法准确可靠,各项方法特性指标满足要求。

通过实验室内以及实验室间对标准样品和实际样品的测定分析,确保本方法准确可靠,精密度、正确度等方法特性指标满足要求。

(3) 确保本方法具有普遍适用性,易于推广使用。

本标准结合离子色谱技术的发展阶段和国内生态环境监测机构能力现状,确保制订的测定方法简单易行,能适应我国生态环境监测技术和环境管理发展需要,并满足实验室仪器设备和能力要求,具有广泛的适用性。

4.2 标准制订的技术路线

4.2.1 拟采取的分析方法及与其他方法的比较

根据国内外相关分析方法和文献资料研究结果,离子色谱法测定丙烯酸无需复杂前处理,且灵敏度高、重复性佳,丙烯酸的其他测定方法比如气相色谱法、液相色谱法、荧光光谱法、质谱法等都存在前处理复杂、操作繁琐等问题(具体见表 1 和 3.3),因此本标准在制订时拟采用离子色谱法。

4.2.2 标准制订的技术路线图

通过查阅国内外相关标准及文献资料,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。标准编制组还将进一步确定检出限、测定下限、精密度、正确度等技术特性指标及质量保证和质量控制内容,并组织 12 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。本标准制订的技术路线图见图 1。

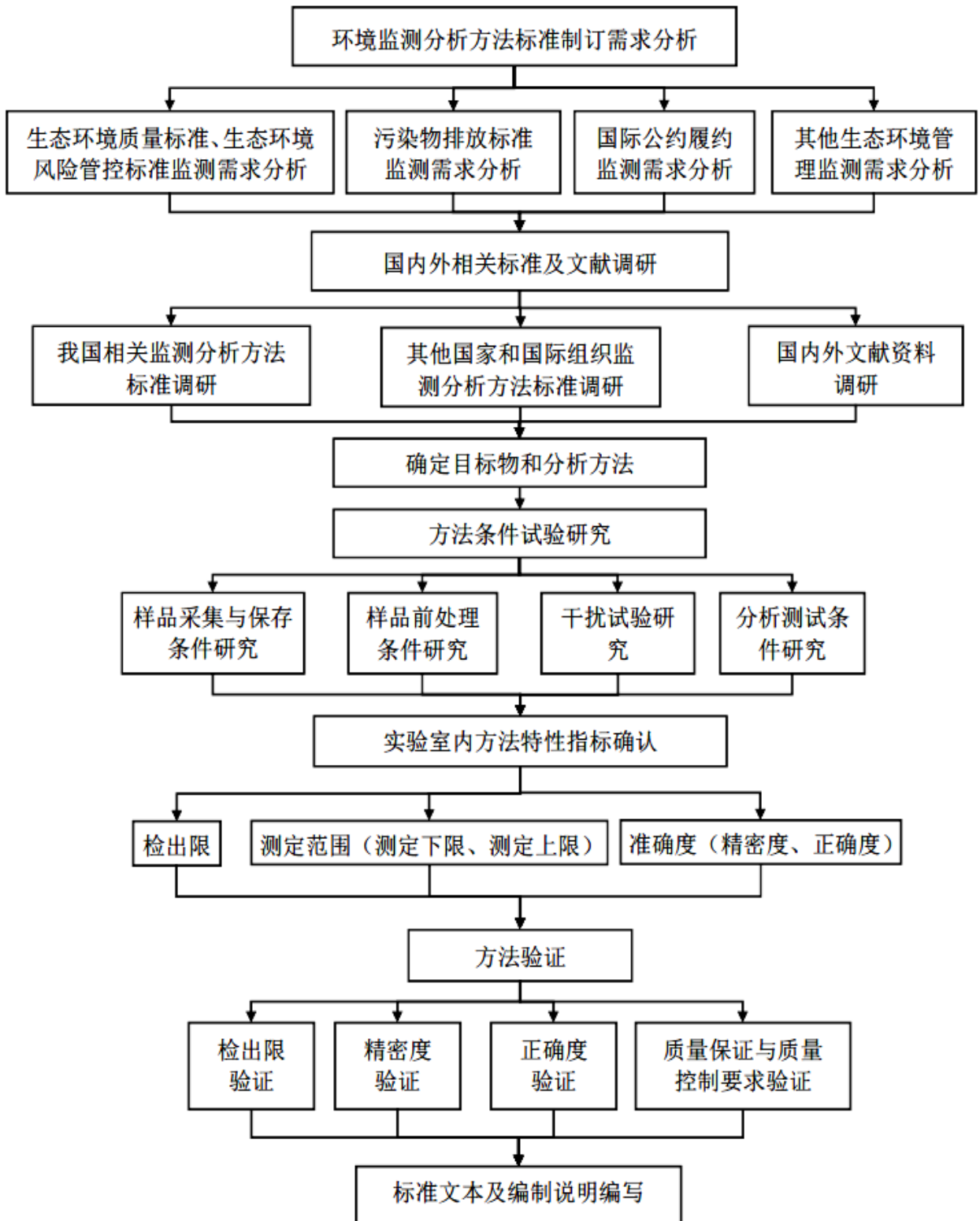


图 1 本标准制订的技术路线图

5 方法研究报告

5.1 方法研究的目标

(1) 研究建立地表水、地下水、生活污水和工业废水中丙烯酸测定的离子色谱法，并通过实际样品验证适用性。由于海水的含盐量高，大量离子的存在造成基体干扰较大，影响色谱柱的寿命，现有前处理手段去除困难，通过大体积稀释去除干扰，又不适用于低含量目标物检测，且现常见色谱柱均不适合海水离子色谱法的测定，因此，本标准适用水体范围中未包含海水。

(2) 根据《石油化学工业污染物排放标准》(GB 31571-2015)、《合成树脂工业污染物排放标准》(GB 31572-2015)、《生活饮用水卫生标准》(GB 5749-2006)对丙烯酸的限值要求以及本实验室和12家方法验证单位测定结果综合确定方法检出限，确保本标准方法检出限能满足上述排放(质量)标准的要求，同时规范操作步骤以保证方法的精密度和正确度。

5.2 方法原理

样品中的丙烯酸，随淋洗液进入离子色谱分离柱分离，经抑制型电导检测器检测，根据保留时间定性，峰高或峰面积定量。

5.3 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 $\geq 18 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$ (25 °C)的去离子水。

5.3.1 丙烯酸($\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_2$)：液态纯品，纯度 $\geq 98\%$ 。用于配制丙烯酸标准贮备液(5.3.7)。

5.3.2 氢氧化钠(NaOH)。用于配制氢氧化钠淋洗液贮备液(5.3.6)。

5.3.3 碳酸钠(Na_2CO_3)：使用前应于 $105 \text{ }^\circ\text{C} \pm 5 \text{ }^\circ\text{C}$ 干燥2 h，置于干燥器内保存。用于配制碳酸盐淋洗液(5.3.9.1、5.3.9.2、5.3.9.3)。

5.3.4 碳酸氢钠(NaHCO_3)：使用前应置于干燥器内平衡24 h。用于配制碳酸盐淋洗液(5.3.9.1、5.3.9.2、5.3.9.3)。

5.3.5 甲醇(CH_3OH)：色谱纯。用于洗涤疏水性有机物净化柱(5.4.8)。

5.3.6 氢氧化钠淋洗液贮备液： $c(\text{NaOH})=19.3 \text{ mol/L}$ 。

准确称取100.0 g氢氧化钠(5.3.2)，加入100 ml水，搅拌至完全溶解，此溶液密度为1.53 g/ml。于聚乙烯瓶中静置24 h，密封，可保存3个月。用于配制氢氧根体系淋洗液(5.3.9.5)。

5.3.7 丙烯酸标准贮备液： $\rho(\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_2)=1000 \text{ mg/L}$ 。

准确称取1.020 g丙烯酸(5.3.1)，用少量水溶解，转移至1000 ml容量瓶中，用水定容至标线，混匀，转移至棕色试剂瓶中，于4 °C以下冷藏可保存3个月。亦可购买市售有证标准物质。

5.3.8 丙烯酸标准使用液： $\rho(\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_2)=50.0 \text{ mg/L}$ 。

准确移取5.00 ml丙烯酸标准贮备液(5.3.7)于100 ml容量瓶中，用水定容至标线，混匀，转移至棕色试剂瓶中，于4 °C以下冷藏可保存1个月。

5.3.9 淋洗液

5.3.9.1 碳酸盐淋洗液I: $c(\text{Na}_2\text{CO}_3)=1.8 \text{ mmol/L}$, $c(\text{NaHCO}_3)=1.7 \text{ mmol/L}$ 。

准确称取 0.382 g 碳酸钠 (5.3.3) 和 0.286 g 碳酸氢钠 (5.3.4), 溶于少量水中, 转移至 2000 ml 容量瓶中, 用水定容至标线, 混匀。

5.3.9.2 碳酸盐淋洗液II: $c(\text{Na}_2\text{CO}_3)=1.0 \text{ mmol/L}$, $c(\text{NaHCO}_3)=0.2 \text{ mmol/L}$ 。

准确称取 0.212 g 碳酸钠 (5.3.3) 和 0.034 g 碳酸氢钠 (5.3.4), 溶于少量水中, 转移至 2000 ml 容量瓶中, 用水定容至标线, 混匀。

5.3.9.3 碳酸盐淋洗液III: $c(\text{Na}_2\text{CO}_3)=7.0 \text{ mmol/L}$, $c(\text{NaHCO}_3)=7.0 \text{ mmol/L}$ 。

准确称取 1.484 g 碳酸钠 (5.3.3) 和 1.176 g 碳酸氢钠 (5.3.4), 溶于少量水中, 转移至 2000 ml 容量瓶中, 用水定容至标线, 混匀。

5.3.9.4 氢氧根淋洗液I: 由淋洗液自动电解发生器在线生成。淋洗液瓶加氮气 (5.3.10) 保护, 以减缓碱性淋洗液吸收空气中的 CO_2 而失效。

5.3.9.5 氢氧根淋洗液II: $c(\text{NaOH})=50 \text{ mmol/L}$ 。

准确移取 5.20 ml 氢氧化钠淋洗液贮备液 (5.3.6) 于 2000 ml 容量瓶中, 用水定容至标线, 混匀后立即转移至淋洗液瓶中, 可加氮气 (5.3.10) 保护, 以缓解碱性淋洗液吸收空气中的 CO_2 而失效。

也可根据仪器及色谱柱使用说明书配制淋洗液。

5.3.10 氮气: 纯度 $\geq 99.999\%$ 。保护淋洗液, 以减缓碱性淋洗液吸收空气中的 CO_2 而失效。

5.3.11 微孔滤膜: 孔径 $0.45 \mu\text{m}$, 醋酸纤维、聚乙烯、聚醚砜、尼龙等材质。过滤样品, 抽滤装置 (5.4.6) 用。滤膜材质的选择见 5.5.3。

5.4 仪器和设备

5.4.1 样品瓶: 棕色聚乙烯等塑料材质或玻璃材质, 容积至少 40 ml。丙烯酸属于有机物的一种, 因此采样时须用棕色样品瓶; 根据 5.5.1.2 (1), 塑料材质或玻璃材质均可用于丙烯酸样品的采集。

5.4.2 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以上梯度泵。检测器的选择见 5.6.4.3。抑制器可以有效抑制背景电导, 不同厂家抑制器降低背景电导的原理不同, 可根据仪器和色谱柱型号选用。

5.4.3 色谱柱。

色谱柱的选择原则是能实现丙烯酸的有效分离, 且不受其他常规阴离子干扰, 具体见 5.6.1。目前各厂家离子色谱柱具有通用性, 可在不同仪器上使用。

5.4.3.1 阴离子色谱柱I: 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。

5.4.3.2 阴离子色谱柱II: 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。

5.4.4 注射器: 1 ml~10 ml。用于抽取水样。

5.4.5 水系针式微孔滤膜过滤器: 孔径 $0.45 \mu\text{m}$, 聚醚砜、尼龙等材质。用于过滤水样。

5.4.6 抽滤装置: 配备微孔滤膜使用。用于过滤水样。

5.4.7 离子净化柱：Na 型、Ag 型和 Ba 型，规格 1 g~2.5 g。Na 型用于去除重金属及过渡金属干扰，Ag 型用于去除氯离子干扰，Ba 型用于去除硫酸根离子干扰，具体见 5.5.3。

5.4.8 疏水性有机物净化柱：C₁₈ 或同类净化柱，规格 1 g~2.5 g。用于去除疏水性有机物的干扰，具体见 5.5.3。

5.4.9 一般实验室常用仪器和设备。

5.5 样品

5.5.1 样品采集和保存

5.5.1.1 样品的采集

根据《地表水和污水监测技术规范》(HJ/T 91-2002)、《污水监测技术规范》(HJ 91.1-2019)和《地下水环境监测技术规范》(HJ 164-2020)的相关规定进行样品的采集。用棕色样品瓶至少采集 40 ml 样品，样品应注满容器，不留顶部空间。

5.5.1.2 样品的保存

(1) 采样瓶材质选择实验

分别取地下水加标水样、地表水加标水样、生活污水加标水样、石化废水实际水样以及石化废水加标水样进行采样瓶材质选择实验，丙烯酸初始浓度分别为 0.50 mg/L、1.00 mg/L、5.00 mg/L、5.16 mg/L 及 18.0 mg/L。由于丙烯酸遇光易自聚，所以需全程避光保存。分别用棕色塑料瓶和棕色玻璃瓶在 4 °C 避光保存上述各样品，48 h 后再次测定，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丙烯酸样品保存的影响。

如图 2 所示，玻璃瓶保存水样中丙烯酸浓度与初始浓度的相对误差为-9.2%~-2.8%，塑料瓶保存水样中丙烯酸浓度与初始浓度的相对误差为-8.7%~-2.2%，对两组结果进行 *t* 检验，显示玻璃瓶和塑料瓶保存样品无显著差异，因此棕色塑料瓶和棕色玻璃瓶均可用于保存丙烯酸测定样品。

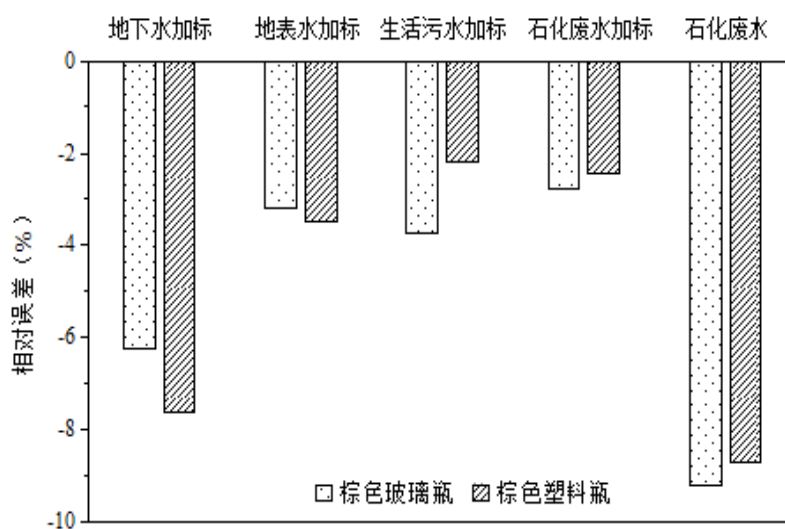


图 2 采样瓶材质选择实验结果

(2) 样品保存时间影响实验

分别取地下水加标水样、地表水加标水样、生活污水加标水样、石化废水实际水样以及石化废水加标水样进行保存时间研究实验，丙烯酸初始浓度分别为 0.50 mg/L、1.00 mg/L、5.00 mg/L、5.16 mg/L 及 18.0 mg/L。分别用棕色玻璃瓶和棕色塑料瓶在 4 °C 避光条件下保存，连续监测 144 h，研究各样品中丙烯酸在不同保存时间下的稳定性。

如图 3 及表 6 所示，各样品浓度随保存时间增加逐渐降低；对于低浓度的地下水加标样品，保存时间为 72 h 后测定的相对误差逐渐变大，保存时间为 144 h 时测定相对误差达到了 -100%；48 h 内，各样品浓度变化在 -2.2%~ -9.2% 之间。以实际样品浓度变化控制在 $\pm 10\%$ 以内，拟定冷藏条件下样品保存期限为 48 h。

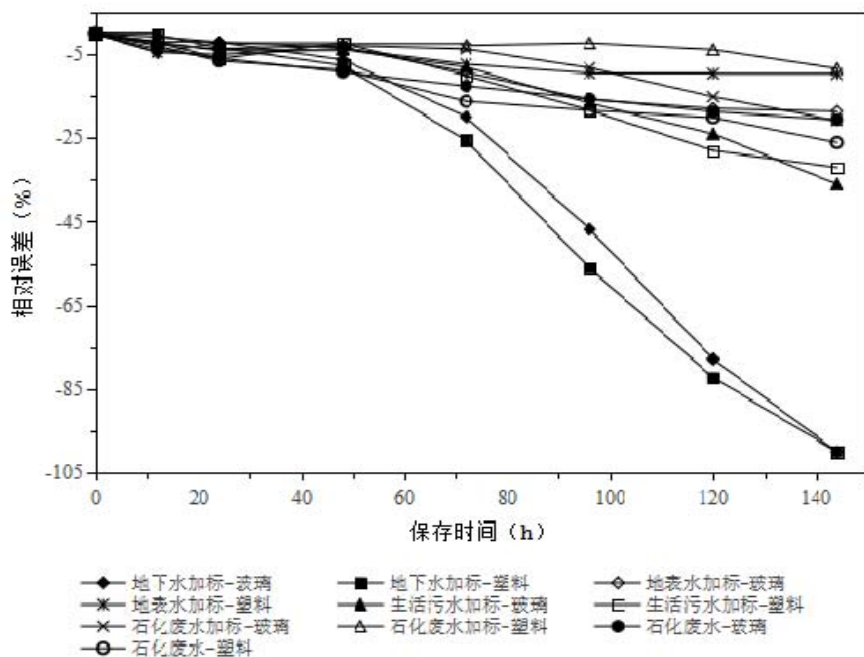


图 3 样品冷藏保存时间影响实验结果

表 6 样品冷藏保存时间影响实验结果

相对误差 (%)	保存时间 (h)						
	12	24	48	72	96	120	144
地下水加标水样-棕色玻璃瓶保存	-0.7	-2.0	-6.3	-20	-47	-78	-100
地下水加标水样-棕色塑料瓶保存	-0.3	-3.3	-7.6	-26	-56	-82	-100
地表水加标水样-棕色玻璃瓶保存	-4.5	-2.1	-3.2	-9.2	-16	-18	-19
地表水加标水样-棕色塑料瓶保存	-4.4	-5.0	-3.5	-7.3	-9.5	-9.6	-9.7
生活污水加标水样-棕色玻璃瓶保存	-2.0	-4.0	-3.7	-8.0	-17	-24	-36
生活污水加标水样-棕色塑料瓶保存	-2.0	-6.0	-2.2	-10	-18	-28	-32
石化废水加标水样-棕色玻璃瓶保存	-2.5	-3.7	-2.8	-3.6	-8.2	-15	-21
石化废水加标水样-棕色塑料瓶保存	-1.9	-2.2	-2.4	-2.8	-2.2	-3.8	-8.4
石化废水水样-棕色玻璃瓶保存	-3.8	-5.9	-9.2	-12	-16	-19	-21

相对误差 (%)	保存时间 (h)						
	12	24	48	72	96	120	144
石化废水水样-棕色塑料瓶保存	-2.9	-6.5	-8.7	-16	-18	-20	-26

用上述样品继续考察样品在冷冻条件下的保存时间。由于玻璃瓶在冷冻条件下存在冻裂的风险，因此采用棕色塑料瓶在-20℃避光条件下保存，连续监测21d，研究各样品中丙烯酸在不同保存时间下的稳定性。如图4及表7所示，各样品浓度随保存时间增加逐渐降低；对于地下水加标样品和石化废水样品，保存时间为21d时测定的相对误差较大；14d内，各样品浓度变化在1.9%~8.0%之间。以实际样品浓度变化在±10%以内为依据，拟定冷冻条件下样品保存期限为14d。

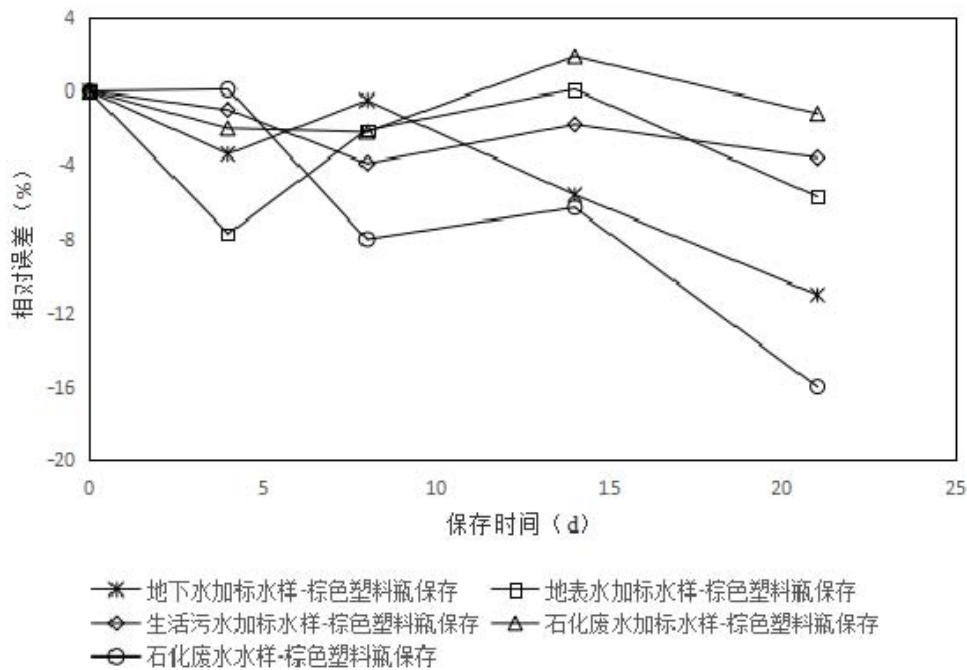


图4 样品冷冻保存时间影响实验结果

表7 样品冷冻保存时间影响实验结果

相对误差 (%)	保存时间 (d)			
	4	8	14	21
地下水加标水样-棕色塑料瓶保存	-3.4	-0.5	-5.6	-11
地表水加标水样-棕色塑料瓶保存	-7.7	-2.1	0.1	-5.7
生活污水加标水样-棕色塑料瓶保存	-1.0	-3.9	-1.8	-3.6
石化废水加标水样-棕色塑料瓶保存	-2.0	-2.2	1.9	-1.2
石化废水水样-棕色塑料瓶保存	0.1	-8.0	-6.3	-16

(3) 样品保存温度影响实验

分别取地下水加标水样、地表水加标水样、生活污水加标水样、石化废水实际水样以及石化废水加标水样进行样品保存温度研究，丙烯酸初始浓度分别为 0.50 mg/L、1.00 mg/L、5.00 mg/L、5.16 mg/L 及 18.0 mg/L。分别于-20 °C、0 °C、4 °C、10 °C、25 °C、40 °C 条件下避光保存样品 48 h，讨论各样品中丙烯酸在不同保存温度下的稳定性。

如图 5 所示，在-20 °C~10 °C 条件下避光保存 48 h 内，丙烯酸浓度变化均在±10%以内。因此，推荐样品保存条件为用玻璃瓶或塑料瓶于 0 °C~10 °C 冷藏保存 48 h 以内或用塑料瓶冷冻避光保存 14 d 以内。

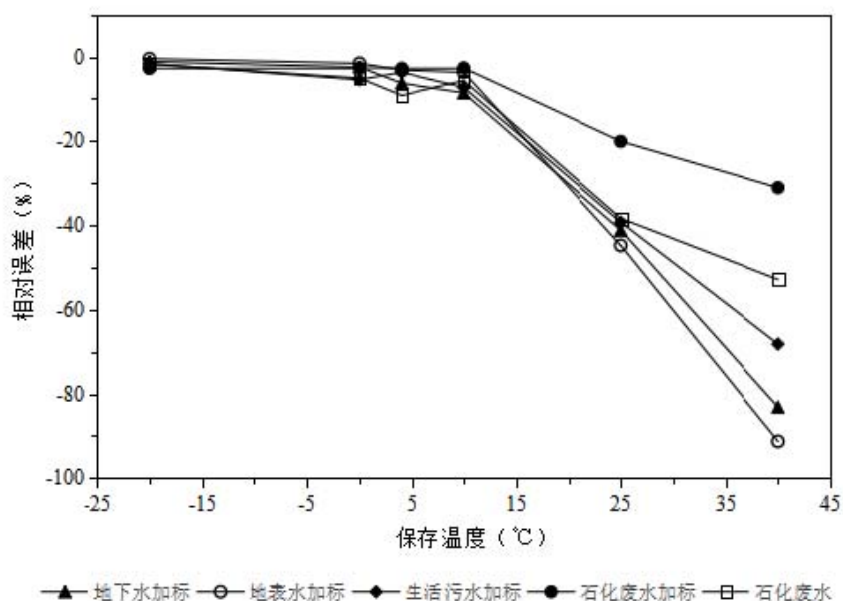


图 5 样品保存温度实验结果

(4) 样品保存 pH 值影响实验

分别取地下水加标水样、地表水加标水样、生活污水加标水样和石化废水加标水样进行样品保存 pH 值影响实验，丙烯酸浓度分别为 0.50 mg/L、1.00 mg/L、5.00 mg/L 及 18.0 mg/L。分别于酸性、中性、碱性的条件下避光保存样品 48 h，讨论各样品中丙烯酸在不同保存 pH 下的稳定性。

如图 6 所示，在 pH 为 2.66~11.68 的条件下避光保存 48 h 内，各水样丙烯酸浓度变化均在±10%以内，因此样品采集后不需要调节 pH，直接用玻璃瓶或塑料瓶于 0 °C~10 °C 冷藏保存 48 h 以内或用塑料瓶冷冻避光保存 14 d 以内即可。

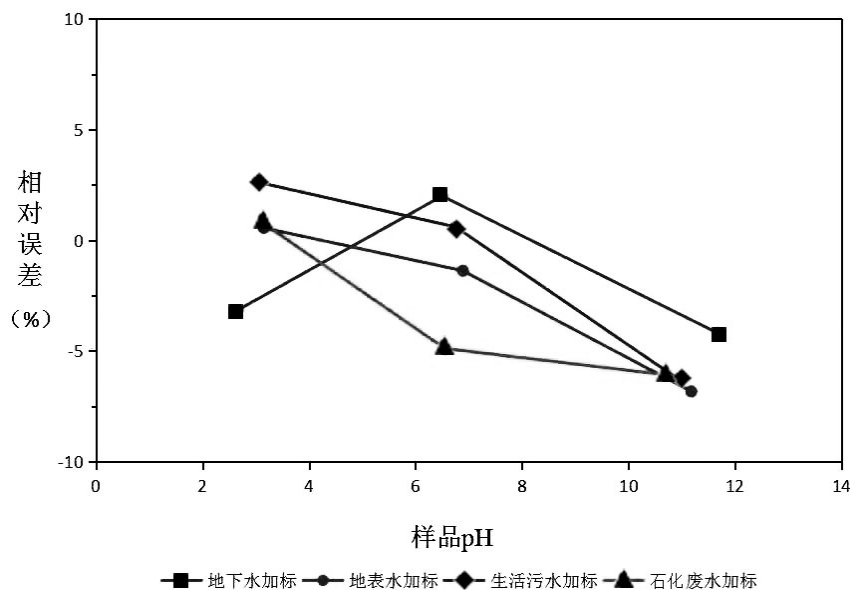


图 6 样品保存 pH 值影响实验

5.5.2 标准溶液的保存

准确称量 1.020 g 丙烯酸液态纯品 (98%)，用少量水溶解，转移至 1000 ml 容量瓶中，用水定容至标线，混匀，配制成 1000 mg/L 的丙烯酸标准贮备液，亦可购买市售有证标准物质。由于市售丙烯酸液态纯品中均含有阻聚剂对羟基苯甲醚 (MEHQ)，因此配制后的丙烯酸标准溶液较为稳定。

准确移取 5.00 ml 丙烯酸标准贮备液于 100 ml 容量瓶中，用水定容至标线，混匀，配制成 50.0 mg/L 的丙烯酸标准使用液。

5.5.2.1 丙烯酸标准贮备液的保存

从配制之日起，将丙烯酸标准贮备液 (1000 mg/L) 在 4 °C 避光保存，连续考察贮备液浓度值在一段时期内的变化，相对误差结果见图 7。

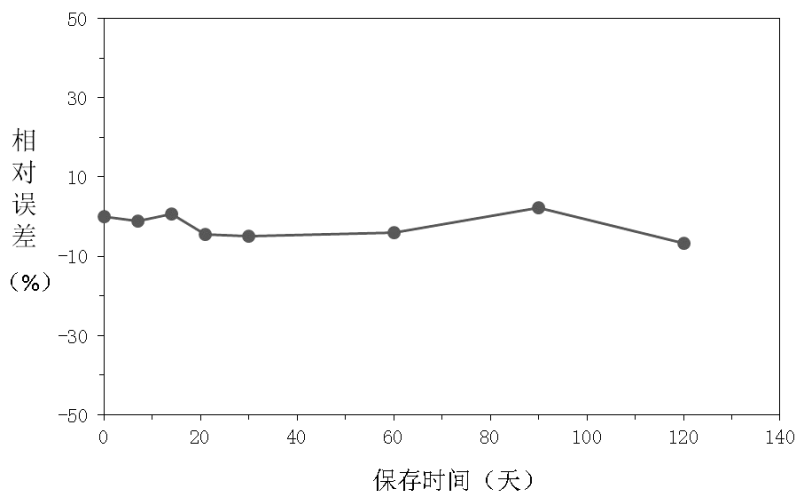


图 7 丙烯酸标准贮备液保存实验结果

由图 7 可知，丙烯酸标准贮备液的浓度在实验的 120 d 内，相对误差在-6.8%~2.2%之间；在 90 d 内相对误差为-4.9%~2.2%。以标准贮备液浓度变化控制在 $\pm 5\%$ 以内为依据，拟定标准贮备液保存期限为 3 个月。

5.5.2.2 丙烯酸标准使用液的保存

从配制之日起，将丙烯酸标准使用液（50.0 mg/L）在 4 °C 避光保存，连续考察使用液浓度值在一段时期内的变化，相对误差结果见图 8。

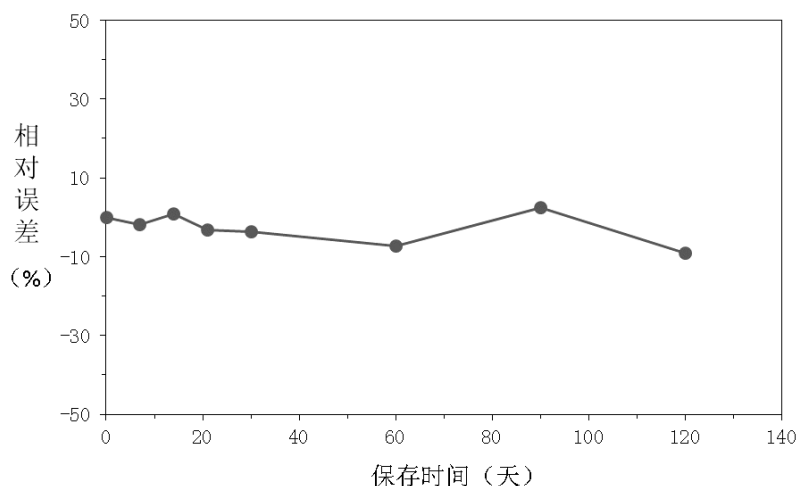


图 8 丙烯酸标准使用液保存实验

由图 8 可知，丙烯酸标准使用液的浓度在实验的 120 d 内，相对误差在-9.2%~2.5%之间；在 30 d 内相对误差为-3.6%~0.9%。以标准使用液浓度变化控制在 $\pm 5\%$ 以内为依据，拟定标准使用液保存期限为 1 个月。

5.5.3 样品前处理

水样中丙烯酸浓度较高时，可用去离子水稀释样品后再进样。若水样中的悬浮物粒径较大，容易造成离子色谱管路堵塞，导致仪器损坏，因此进样前需使用 0.45 μm 滤膜过滤水样，以消除悬浮物的干扰。编制组采用市面上最常见的醋酸纤维、聚乙烯、聚醚砜、尼龙 4 种微孔滤膜对 0.50 mg/L 地下水加标样品和 5.00 mg/L 废水加标样品进行过滤，测定丙烯酸的加标回收率，结果如图 9 所示。可见，两个不同加标样品中丙烯酸的加标回收率为 90.5%~105%，均可满足要求。因此，醋酸纤维、聚乙烯、聚醚砜、尼龙材质的微孔滤膜均可用于丙烯酸样品的过滤。其他材质滤膜经验证满足要求也可使用。

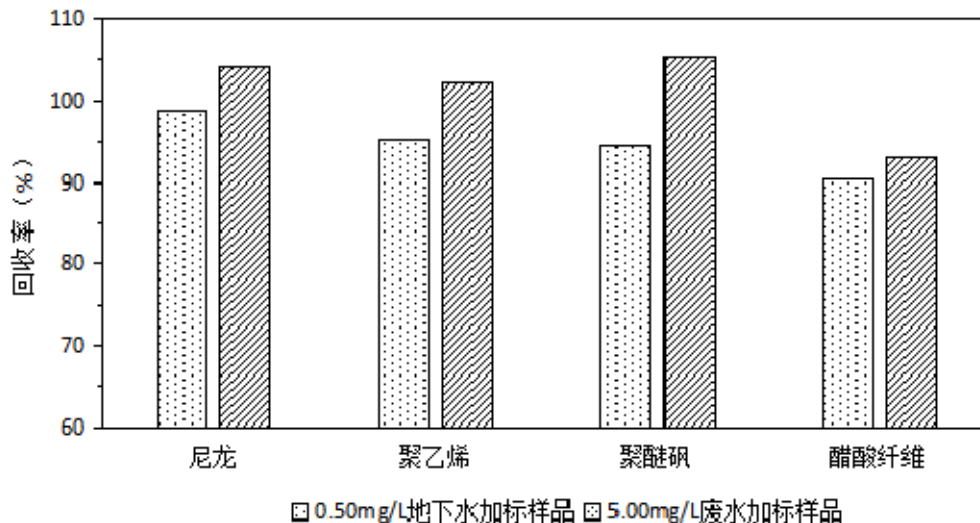


图9 微孔滤膜材质选择实验

水样中浓度较高的疏水性化合物、重金属以及过渡金属会影响色谱分离效果并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），C₁₈柱或RP柱可用于去除水样中的疏水性化合物，Na柱可去除水样中的重金属和过渡金属。因此进样前可用C₁₈柱、RP柱或Na柱等前处理柱对样品进行前处理，以达到净化样品和保护色谱柱的目的。

水样中常见离子如Cl⁻、SO₄²⁻等的浓度一般较高，而丙烯酸含量较低，二者一般相差3~4个数量级，例如《生活饮用水卫生标准》（GB 5749-2006）中规定Cl⁻和SO₄²⁻浓度最大允许值为250 mg/L，生活污水和工业废水中的这两种离子的浓度可能会更高，如蜜糖废水、制药废水等废水中SO₄²⁻的浓度大多高于3000 mg/L^[34]。测定低浓度丙烯酸时，需要不稀释水样直接测定，此时若水样中Cl⁻和SO₄²⁻浓度适中，不存在干扰测定或损伤柱子的风险，可采用直接进样的方法；若水样中Cl⁻和SO₄²⁻浓度太高，会对色谱柱的寿命产生一定影响。根据《水质 氯酸盐、亚氯酸盐、溴酸盐、二氯乙酸和三氯乙酸的测定 离子色谱法》（HJ 1050-2019），Ag柱和Ba柱可分别降低水样中Cl⁻和SO₄²⁻的浓度。因此，当水样Cl⁻和SO₄²⁻浓度过高时，可使用Ag柱和Ba柱对样品进行前处理，从而降低水样中Cl⁻和SO₄²⁻的影响。

编制组采用上述不同前处理柱对丙烯酸加标水样进行预处理后测定丙烯酸的回收率，结果如图10所示。其中，用C₁₈柱、Na柱、Ag柱和Ba柱处理后丙烯酸的加标回收率为91.3%~98.9%；用RP柱处理后，丙烯酸的加标回收率为82.3%。根据RP柱产品资料中的信息可知，当样品呈酸性时，乙酸等一些小分子有机酸的回收率会降低。由于C₁₈柱和RP柱的作用相同，因此推荐使用C₁₈柱、Na柱、Ag柱和Ba柱对样品进行预处理，C₁₈柱用于去除水样中的疏水性化合物，Na柱用于去除水样中的重金属和过渡金属，Ag柱和Ba柱分别用于降低水样中Cl⁻和SO₄²⁻的影响。

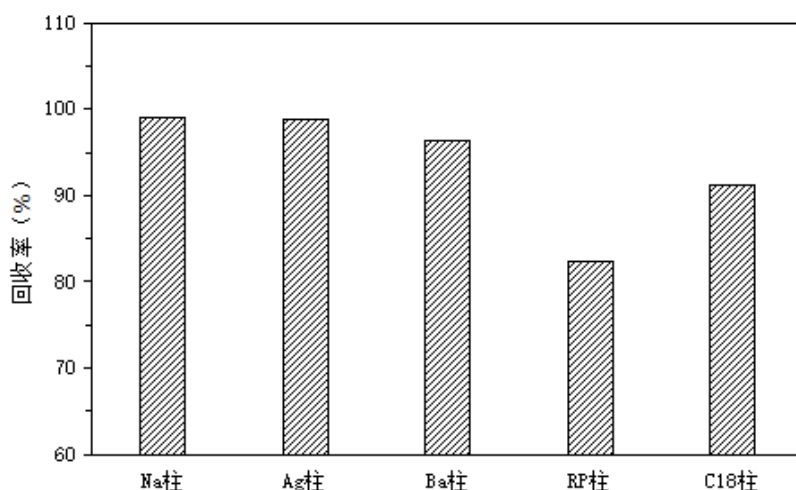


图 10 前处理柱加标回收率实验

5.5.4 干扰及消除

水样中常见阴离子包括 F^- 、 Cl^- 、 NO_3^- 和 SO_4^{2-} 等， NO_3^- 在水样中一般含量较低， Cl^- 和 SO_4^{2-} 在水样中浓度往往较高，经前处理柱预处理后，可降低损伤柱子的风险并且避免测定干扰；水样中低浓度的 Cl^- 和 SO_4^{2-} 没有损伤柱子的风险，且二者的保留时间与丙烯酸相差较大，可不经预处理直接进样。然而 SO_4^{2-} 的保留时间较长，如果不能在样品分析过程中将其洗脱下来，残留在色谱柱上的 SO_4^{2-} 可能会干扰下一针进样，在下一个样品的分析过程中洗脱下来，造成第一针进样的 SO_4^{2-} 与第二针进样的丙烯酸峰形相重叠，产生干扰。因此需要通过提高淋洗液浓度、加快流速以及加长分析时间等方式调整仪器参数，来确保 SO_4^{2-} 在分析过程中出峰，避免干扰下一针样品中的丙烯酸。在水样中常见阴离子中， F^- 与丙烯酸的保留时间最接近，若要提高二者的分离度，可通过降低淋洗液浓度和减小流速等方式来消除 F^- 对丙烯酸的干扰。

水样中的消毒副产物氯酸盐、亚氯酸盐、溴酸盐、二氯乙酸和三氯乙酸，均与丙烯酸的保留时间相差较大，但三氯乙酸的保留时间较长，与 SO_4^{2-} 相近。因此，若水样中存在三氯乙酸，需要调整淋洗液浓度、加快流速以及延长分析时间来洗脱掉三氯乙酸，避免其对下一针样品中的丙烯酸产生干扰。

水样中潜在的其它小分子有机酸比如甲磺酸与丙烯酸的出峰时间最接近，若水样中含有此类物质，可通过降低淋洗液浓度和减小流速等方式消除其对丙烯酸的干扰。乙二酸的保留时间较长，若水样中含有乙二酸，需要通过提高淋洗液浓度、加快流速以及加长分析时间等方式，来确保乙二酸能够在分析过程中洗脱下来。

图 11 为氢氧根体系梯度淋洗条件下丙烯酸、 F^- 、 Cl^- 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 、甲酸、乙酸、乙二酸、丙二酸、丁二酸、戊二酸、甲磺酸和三氯乙酸等 13 种阴离子的混合标准溶液色谱图，具体实验条件为：氢氧根淋洗液浓度梯度 0.25 mmol/L (37.5 min) -30 mmol/L (3 min) -0.25 mmol/L (4.5 min)，进样量为 25 μ l，流速为 1.0 ml/min，柱温 40 $^{\circ}$ C，池温 45 $^{\circ}$ C，色谱柱为表 7 中 7 号色谱柱；图 12 为碳酸盐体系等度淋洗条件下丙烯酸、 F^- 、 Cl^- 、 SO_4^{2-} 、甲酸、

乙酸和甲磺酸等 7 种阴离子的混合标准溶液色谱图，具体实验条件为淋洗液为 1.6 mmol/L Na₂CO₃，进样量为 200 μl，流速为 1.0 ml/min，柱温 45 °C，池温 50 °C，色谱柱为表 7 中 3 号色谱柱。可见两个条件的各离子均得到了较好的分离。因此，为了提高 F⁻、甲酸和乙酸等弱保留阴离子与丙烯酸的分离度，并且在较短时间内将 NO₃⁻、SO₄²⁻、三氯乙酸和乙二酸等强保留阴离子洗脱下来，可以通过调整淋洗液浓度、流速、柱温以及分析时间等仪器参数优化分析条件，必要时使用梯度淋洗条件，从而消除水样中阴离子对丙烯酸的干扰。

根据本项目征求意见稿技术审查会专家意见，对丙酸对丙烯酸测定的影响进行了试验。图 13 为丙酸和丙烯酸混合标准溶液色谱图，具体实验条件为：氢氧根梯度淋洗液浓度 1 mmol/L (13 min) -30 mmol/L (2.5 min) -1 mmol/L (4.5 min)，进样量为 25 μl，流速为 1.0 ml/min，池温 35 °C，柱温 30 °C，色谱柱为表 7 中 7 号色谱柱。可见，丙酸和丙烯酸能够实现有效分离，两种物质出峰时间相隔约 3 min，因此本实验条件下，丙酸不会对丙烯酸的测定造成干扰。

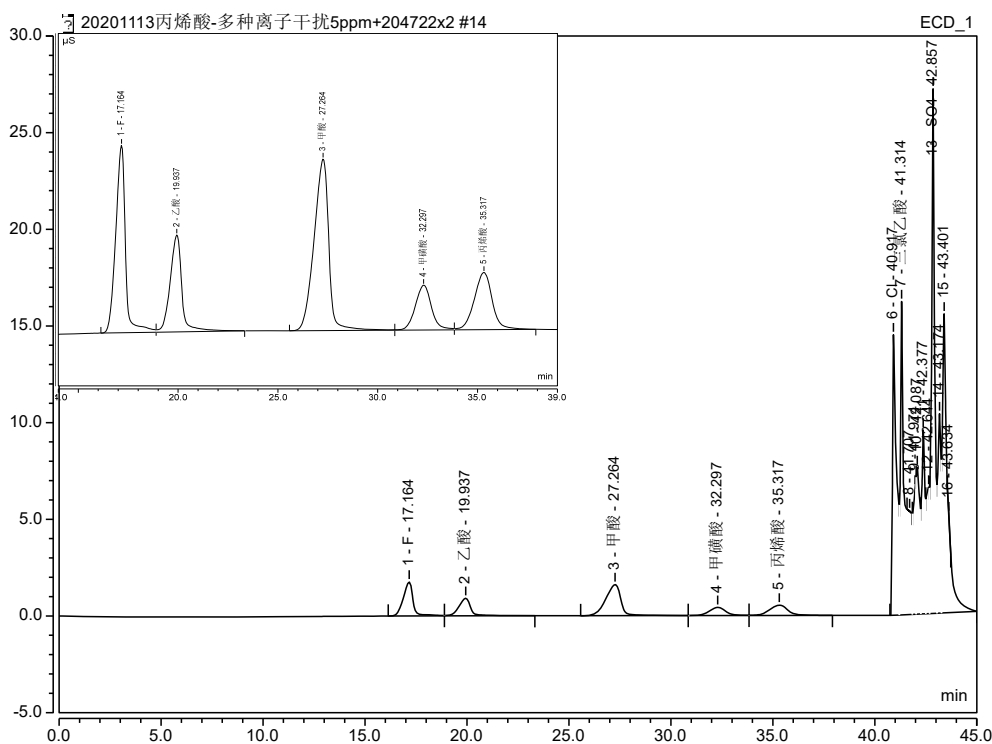


图 11 氢氧根梯度淋洗体系阴离子混合标准溶液色谱图

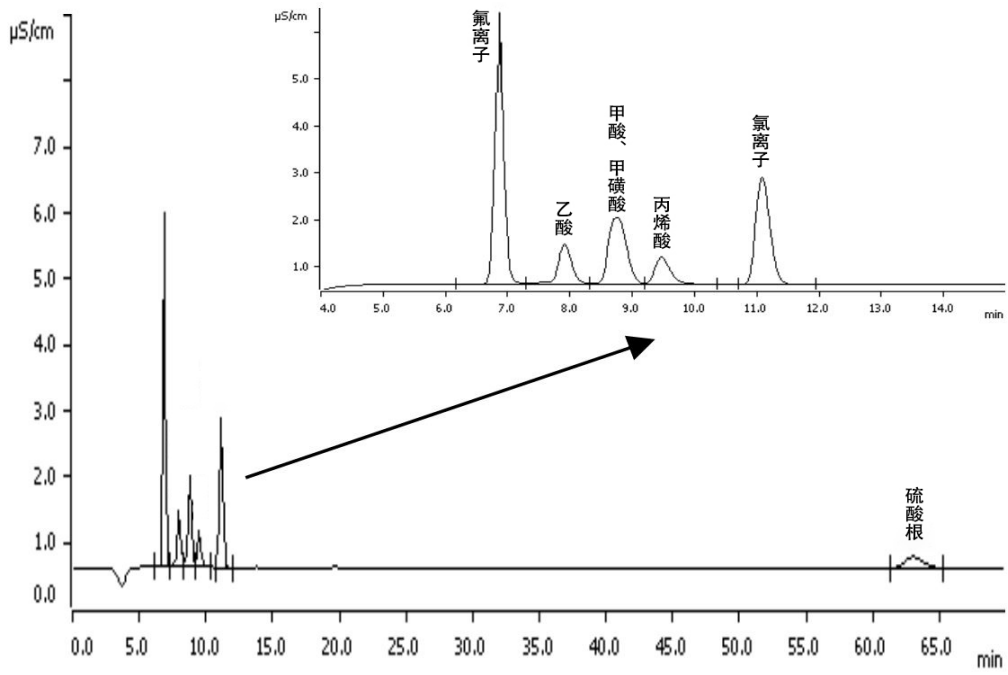


图 12 碳酸盐等度淋洗体系阴离子混合标准溶液色谱图

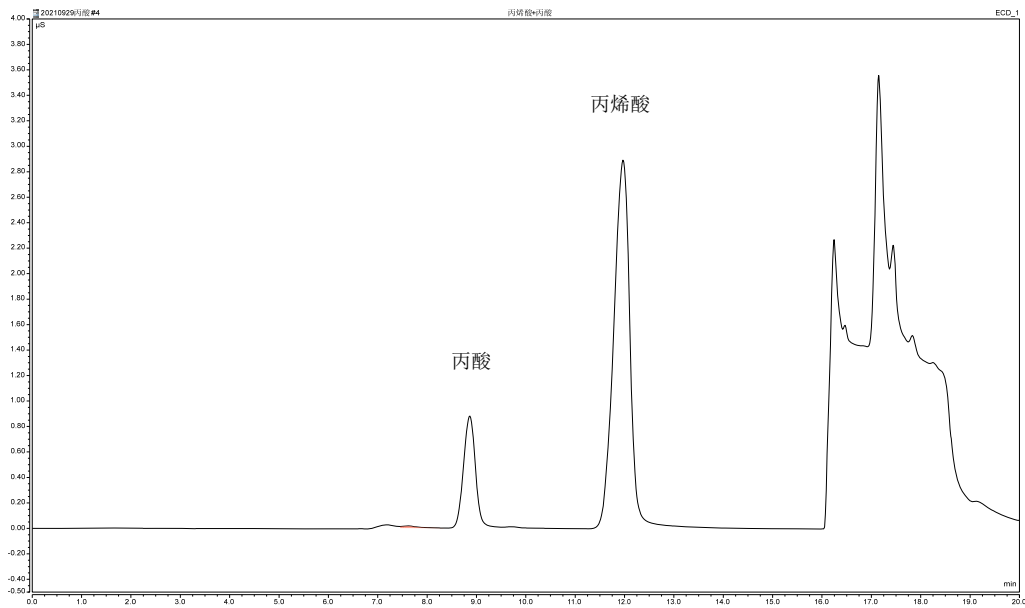


图 13 氢氧根梯度淋洗体系丙酸和丙烯酸混合标准溶液色谱图

5.6 分析步骤

5.6.1 色谱柱的选择

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。离子交换分离基于流动相中样品离子与固定相上的离子交换基团之间发生的离子交换，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丙烯酸共存，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。固定相的组成、离子交换功能基的类型与结构、柱容量以及固定相颗粒的大小等因素都会影响色谱柱分离效果。

丙烯酸的测定往往伴随着无机阴离子及有机酸的测定，需根据测定目标物的性质以及色谱柱本身的特点来筛选。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丙烯酸测定的相应柱型。其中，填料为聚苯乙烯/二乙烯基苯、聚乙烯醇等高聚物基质，具有季铵盐官能团的色谱柱，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丙烯酸的色谱柱类型，见表 8。结合现有实验条件，编制组对 3 号、4 号、5 号和 7 号色谱柱的实验效果进行了确认，见图 14~图 17。经验证，以上 4 种色谱柱均可用于水中丙烯酸的测定。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，均适用于水中丙烯酸的测定。

表 8 常见适用于分析丙烯酸的色谱柱类型

序号	色谱柱型号	简要介绍	应用目标	备注
1	NJ-SA-4	填料为键合强碱性季铵基交换基团的苯乙烯二乙烯基苯聚合物，其色谱峰形、分离度、稳定性和重现性较好	适用于水中常见阴离子、丙烯酸等有机酸的测定	国产，碳酸盐体系淋洗液 ^[22]
2	Metrosep A Supp5	高塔板数，高容量，使用5 μm的聚乙烯醇聚合物，灵敏度高	可分析基质复杂废水和工业水，适用于常见阴离子、丙烯酸等有机酸的测定	进口，碳酸盐体系淋洗液 ^[19]
3	Metrosep A Supp7	使用5 μm的聚乙烯醇聚合物使其达到高度指示灵敏度，分离性能好，灵敏度高	可分析基质复杂废水和工业水，适用于常见阴离子、丙烯酸等有机酸的测定	进口，碳酸盐体系淋洗液
4	Metrosep A Supp17	填料为聚苯乙烯/二乙烯基苯，分离率高，使用寿命长	可分析基质复杂废水和工业水，适用于常见阴离子、丙烯酸等有机酸的测定	进口，碳酸盐体系淋洗液
5	AS22	色谱柱容量高，适合测定各种样品中常见无机阴离子和有机酸	适用于饮用水、废水、地下水、降水中的痕量无机阴离子和丙烯酸等有机酸的检测	进口，碳酸盐体系淋洗液
6	AS23	色谱柱容量高，适合测定各种样品中卤氧化物和无机阴离子	适用于饮用水、废水、地下水中的痕量溴酸盐以及丙烯酸的检测	进口，碳酸盐体系淋洗液 ^[23] /氢氧根体系淋洗液 ^[13]

序号	色谱柱型号	简要介绍	应用目标	备注
7	AS11-HC	色谱柱容量高, 适用于复杂基质中无机阴离子和有机酸的单次分离	适用于复杂样品基质(例如化工废液和发酵液)中的有机酸和丙烯酸等有机阴离子的检测	进口, 氢氧根体系淋洗液 ^[20,21,24]

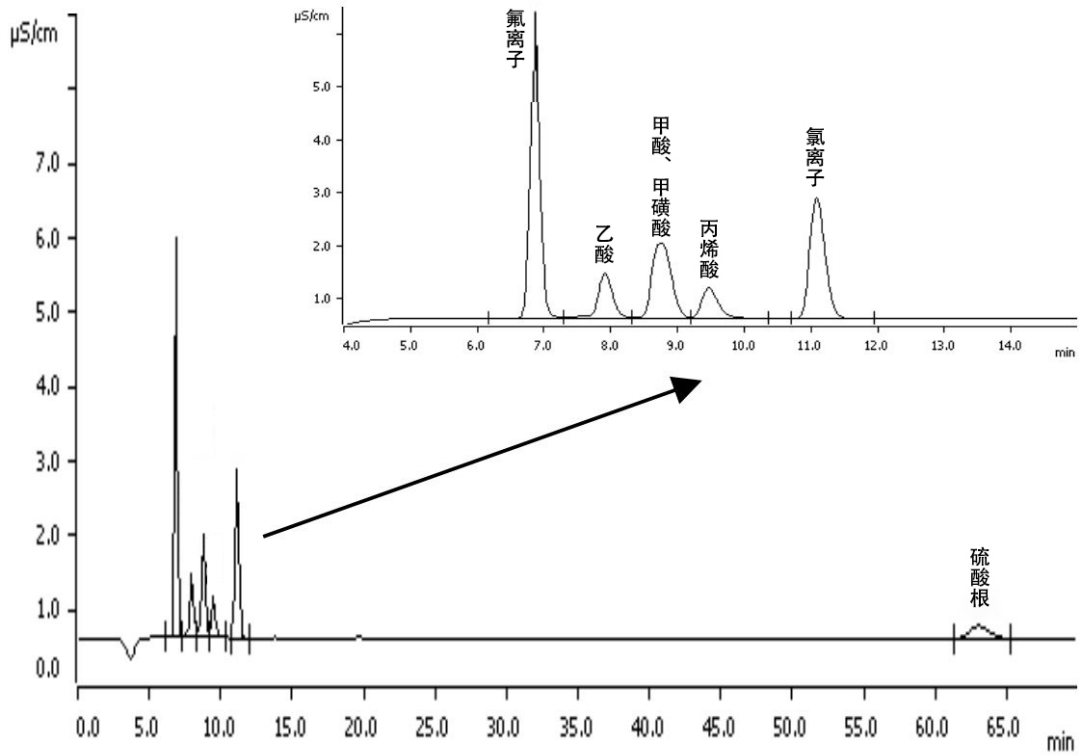


图 14 3 号色谱柱色谱图

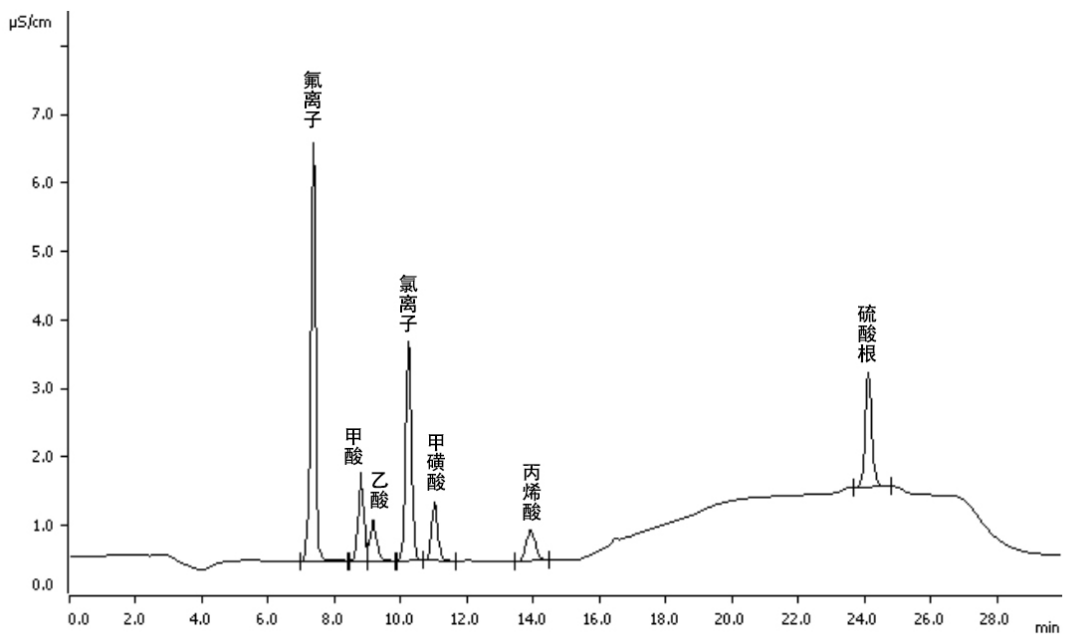


图 15 4号色谱柱色谱图

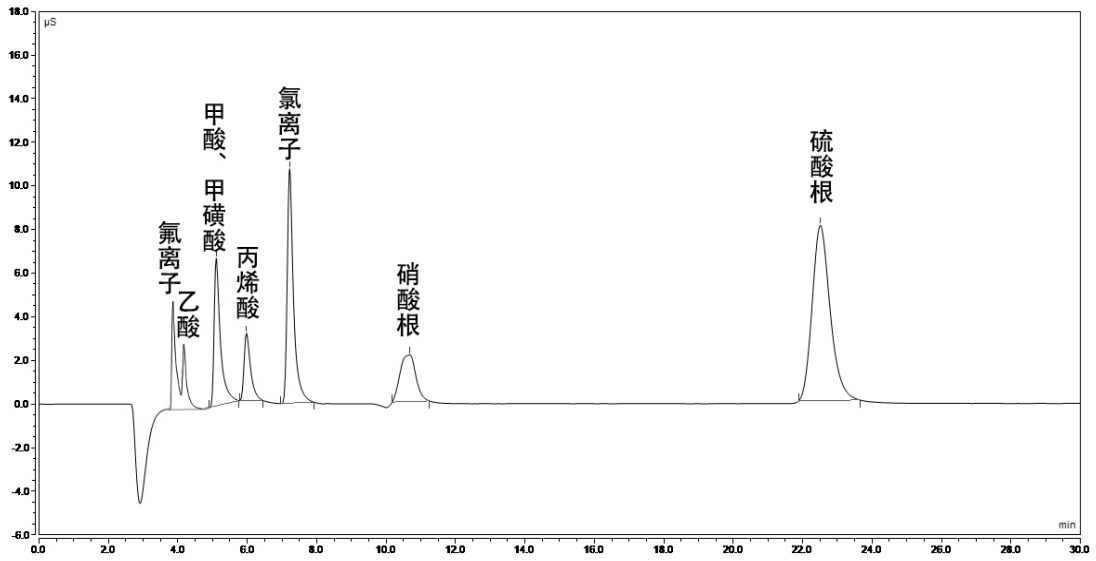


图 16 5号色谱柱色谱图

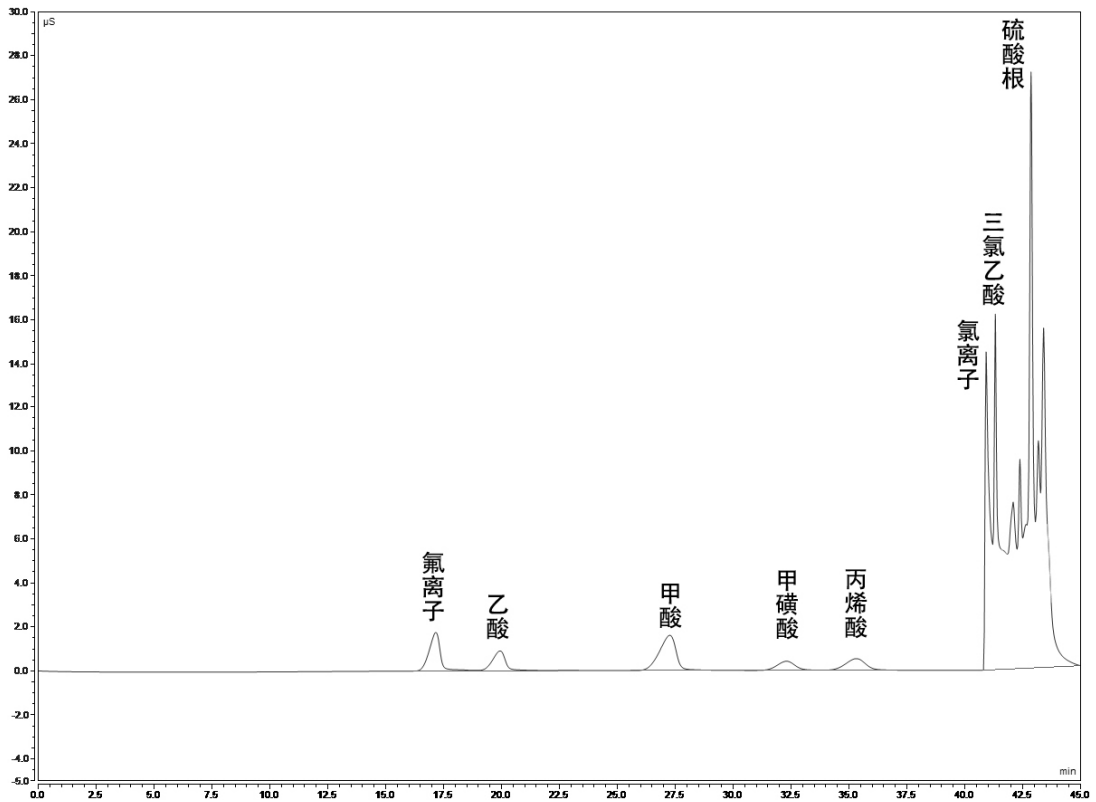


图 17 7号色谱柱色谱图

5.6.2 淋洗液种类的选择

5.6.2.1 淋洗液选择原理

离子交换选择系数决定溶质从固定相上取代淋洗液离子的程度,当淋洗离子与固定相之间相互作用的程度改变时,保留和选择性也在改变。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。对阴离子的测定,淋洗液阴离子必须容易质子化,与 H^+ 结合生成弱离解的酸,且淋洗液阴离子必须能在一个合理的时间从固定相洗脱溶质离子。离子交换分离是基于淋洗离子和样品离子之间对固定相有效交换容量的竞争,为了得到有效的竞争,样品离子和淋洗离子对固定相需有相近的亲合力。

5.6.2.2 淋洗液的种类

抑制型电导检测器检测阴离子的典型淋洗液主要有碳酸根、碳酸氢根、氢氧根、四硼酸钠这几种,其抑制反应产物和淋洗离子强度见表9^[26]。

表9 抑制型电导器检测阴离子常用淋洗液

淋洗液	淋洗离子	抑制反应产物	淋洗离子强度
四硼酸钠	$B_4O_7^{2-}$	H_3BO_3	非常弱
氢氧化钠或氢氧化钾	OH^-	H_2O	弱
碳酸氢钠	HCO_3^-	H_2CO_3	较弱
碳酸钠-碳酸氢钠	HCO_3^-/CO_3^{2-}	H_2CO_3	中
碳酸钠	CO_3^{2-}	H_2CO_3	强

5.6.2.3 淋洗液影响色谱分离的因素^[26]

(1) 淋洗液强度

丙烯酸属于弱保留离子,强淋洗液会使其迅速洗脱而难以与水样中常见的F分离(如图18),碳酸钠淋洗液一般情况下离子强度较高,因此不推荐用高浓度碳酸钠淋洗体系。

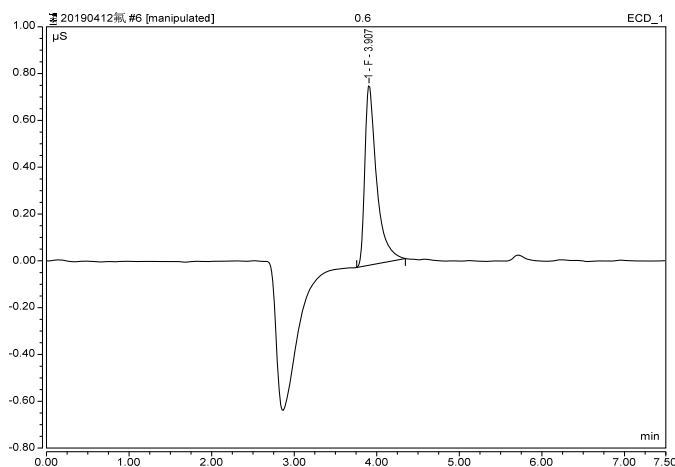


图18 F与丙烯酸未分离色谱图

另外,由于水样中常见的 SO_4^{2-} 属于强保留离子,若不能将其洗脱, SO_4^{2-} 会对下一针样

品的色谱峰产生干扰。然而弱淋洗液难以洗脱 SO_4^{2-} ，这导致分析时间大幅增加，因此非常弱的四硼酸钠与较弱的碳酸氢钠淋洗体系也不适用。

(2) 淋洗液 pH 值

淋洗液的 pH 值影响离子交换功能基、淋洗液和溶质离子的离子化程度，因而影响保留。若淋洗液为弱碱或弱碱的盐，pH 值会影响离解，例如在碳酸盐/碳酸氢盐淋洗液保持浓度不变的情况下，通过加入硼酸降低 pH 值，使平衡倾向于生成碳酸氢盐，碳酸氢根是较碳酸根淋洗强度弱的淋洗离子，导致样品保留时间的增加。一般来说，羧酸类、弱酸性的阴离子 (F^- 、 PO_4^{3-} 、 CN^- 、 BO_3^- 等) 和多数胺类，受淋洗液 pH 值影响较大。

因此对于本标准来说，需要控制淋洗液的 pH 值保持稳定不变，以防止 pH 值的变化引起保留时间的波动，进而影响目标物的定性、定量和重现性。对于碳酸钠-碳酸氢钠淋洗液，可以通过固定二者间的比例来稳定淋洗液的 pH；而氢氧根淋洗液属于强碱，pH 变化空间不大，因此固定氢氧根浓度即可保证淋洗液的 pH 稳定。

综合以上两点因素以及文献资料信息，证明氢氧根、碳酸钠-碳酸氢钠这两种体系的淋洗液均适合于丙烯酸的色谱分离，因此，本研究拟选择氢氧根和碳酸钠-碳酸氢钠两种体系淋洗液进行条件优化。

5.6.3 淋洗液浓度条件优化

5.6.3.1 概述

淋洗液的浓度影响离子交换平衡，并进一步影响离子的保留。淋洗离子的浓度越高，淋洗液从固定相置换溶质离子越有效，溶质离子被洗脱的时间越短。不同色谱柱具有其特异性特点，根据其品牌、固定相组成、功能基类型结构、柱容量、固定相颗粒大小、柱直径、柱长度等诸多因素的不同，对同样溶液的分析浓度也各自相异。

按照淋洗液浓度随色谱分析时间的变化情况可分为等度淋洗和梯度淋洗。等度淋洗条件下，淋洗液浓度恒定不变，采用单泵即可实现，对仪器硬件要求不高。与等度淋洗相比，梯度淋洗能通过调节淋洗液浓度先低后高，实现利用低浓度淋洗液提高保留时间短的离子之间的分离度，利用高浓度淋洗液缩短保留时间长的离子的出峰时间，因此具有不同离子间分离度更大、分析时间更短的优点，但需要二元泵或淋洗液发生器来实现，对仪器硬件要求更高。

强度适中的碳酸钠-碳酸氢钠 (CO_3^{2-} - HCO_3^-) 混合溶液是测定无机阴离子 (如 F^- 、 Cl^- 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 等) 最常见的淋洗液。此种淋洗液是一种缓冲溶液，可以通过简单地改变 CO_3^{2-} 和 HCO_3^- 的比例或浓度来实现不同的选择性，可同时洗脱一价和多价离子。由于等度淋洗对仪器硬件要求不高，实验室常见的适用于碳酸钠-碳酸氢钠体系的设备，都能够实现等度淋洗条件，该类型设备市场占有率较高；碳酸盐梯度淋洗对仪器硬件要求较高，需要仪器配备二元泵，因此市场占有率相对较低。

碳酸钠-碳酸氢钠体系与氢氧根体系二者之间最重要的不同之处在于淋洗液经过抑制器得到的产物不同，碳酸钠-碳酸氢钠体系的产物为 H_2CO_3 ，氢氧根体系的产物为水。 H_2CO_3 的背景值比水高，当目标化合物的电导值不变，淋洗液背景电导越高，信噪比越低，检出限越高；此外，碳酸钠-碳酸氢钠体系会产生水负峰，对测定 F^- 等保留时间较短的离子存在一定干扰。氢氧根体系由于抑制反应产物是水，具有背景电导低、噪声小、无水负峰等优点。

5.6.3.2 碳酸盐体系

由于适用于碳酸盐等度淋洗体系的设备市场占有率较高,本研究优先讨论了等度淋洗的淋洗液浓度条件实验。对于碳酸盐等度淋洗体系,测定丙烯酸的文献中给出的淋洗液浓度如下: 4.5 mmol/L CO_3^{2-} -0.8 mmol/L HCO_3^- ^[23]、2 mmol/L CO_3^{2-} -2 mmol/L HCO_3^- ^[19]、1.5 mmol/L HCO_3^- ^[22]。现行测定无机阴离子标准中的条件如下: 1.8 mmol/L CO_3^{2-} -1.7 mmol/L HCO_3^- (GB/T 5750-2006)、6.0 mmol/L CO_3^{2-} -5.0 mmol/L HCO_3^- (HJ 84-2016)、3.2 mmol/L CO_3^{2-} -1.0 mmol/L HCO_3^- (HJ 84-2016)。编制组参考了文献及标准中的条件,并结合本实验室的实验条件,设定了高、中、低淋洗液浓度,开展等度淋洗的淋洗液浓度条件实验。在不同淋洗液浓度条件下,分别测定丙烯酸加标量为 3.00 mg/L 的地下水样品,进样量为 200 μl ,流速为 1 ml/min,柱温 30 $^\circ\text{C}$,池温 35 $^\circ\text{C}$,色谱柱为表 7 中 5 号柱。实验结果见表 10 和图 19~图 21。

从实验结果看,使用不同浓度的淋洗液,均能实现丙烯酸的有效分离。使用较低浓度(1.0 mmol/L CO_3^{2-} -1.0 mmol/L HCO_3^-)等度淋洗条件时,分析时间长,水样中常见强保留离子 SO_4^{2-} 在 50 min 出峰;使用较高浓度(4.0 mmol/L CO_3^{2-} -4.0 mmol/L HCO_3^-)等度淋洗条件时,丙烯酸与 F⁻分离度相对较低(1.90);使用中等浓度(1.8 mmol/L CO_3^{2-} -1.7 mmol/L HCO_3^-)等度淋洗条件时,分析时间较短,水样中常见强保留离子 SO_4^{2-} 在 22 min 出峰,丙烯酸与 F⁻分离度较高(2.43)。因此,在保证分离效果和提高检测效率的原则下,本研究推荐的等度淋洗淋洗液浓度为 1.8 mmol/L CO_3^{2-} -1.7 mmol/L HCO_3^- 。

表 10 碳酸盐梯度淋洗体系条件实验

序号	CO_3^{2-} 浓度 (mmol/L)	HCO_3^- 浓度 (mmol/L)	分析 时间 (min)	色谱图	缺点	优点
1	4.0	4.0	13	图 19	丙烯酸与 F ⁻ 分离度相对较低(1.90)	分析时间短
2	1.0	1.0	55	图 20	分析时间长, SO_4^{2-} 等常见强保留物质 50 min 出峰	丙烯酸与 F ⁻ 分离度较高(3.23)
3	1.8	1.7	25	图 21	/	分析时间较短, SO_4^{2-} 等常见强保留物质 22 min 即可出峰;丙烯酸与 F ⁻ 分离度较高(2.43)

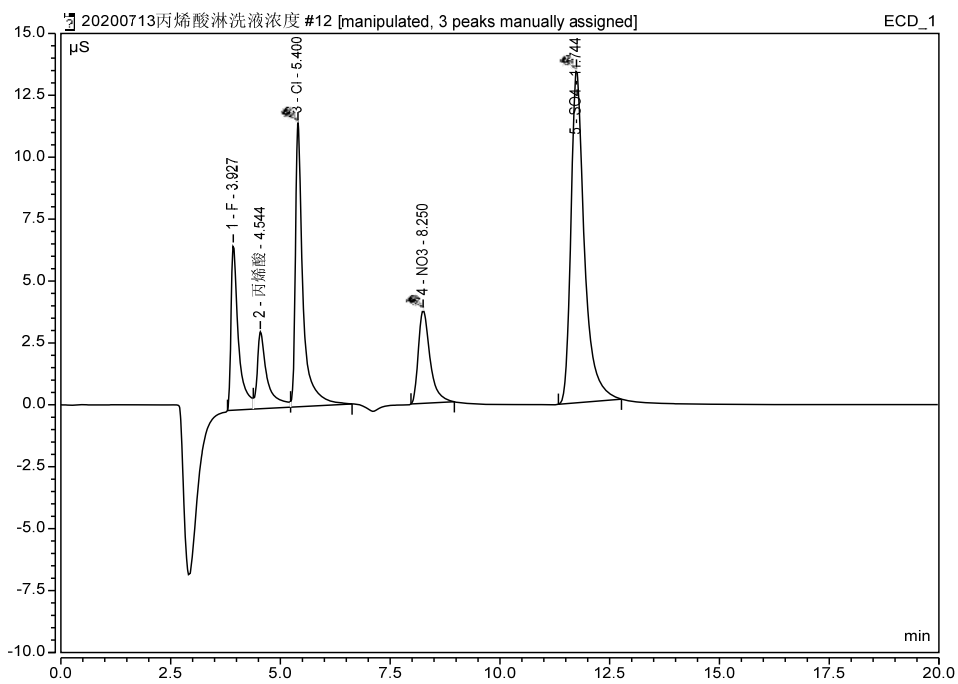


图 19 高浓度 (4.0 mmol/LCO₃²⁻-4.0 mmol/LHCO₃⁻) 等度淋洗色谱图

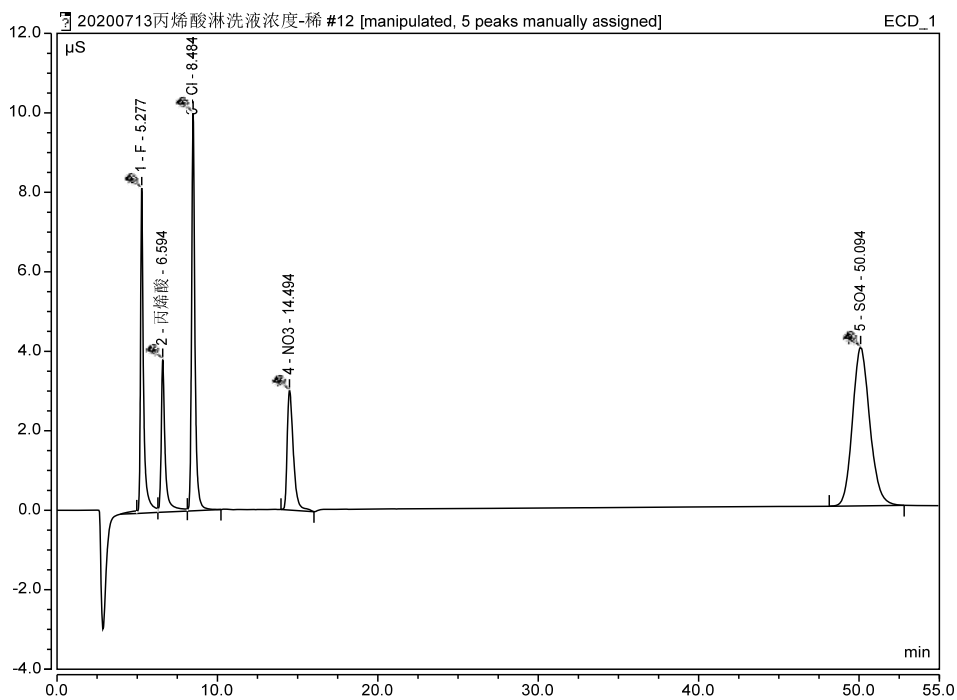


图 20 低浓度 (1.0 mmol/L CO₃²⁻-1.0 mmol/L HCO₃⁻) 等度淋洗色谱图

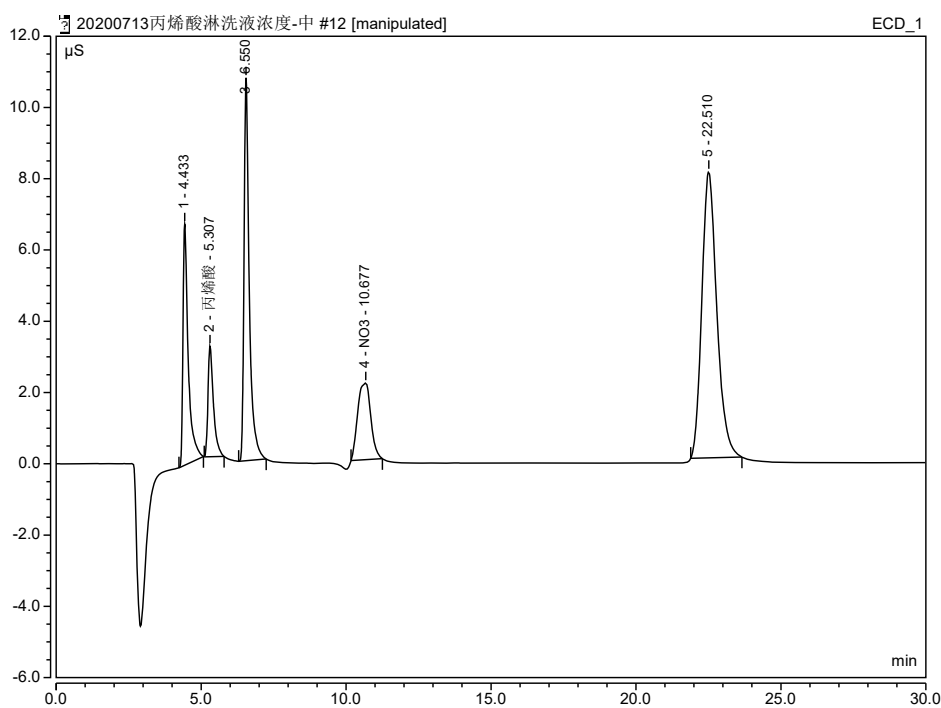


图 21 中等浓度 (1.8 mmol/L CO_3^{2-} -1.7 mmol/L HCO_3^-) 等度淋洗色谱图

梯度淋洗条件具有不同离子间分离度更大、分析时间更短的优点，在分析成分复杂水样中的丙烯酸时具有一定优势，但由于对仪器硬件要求较高，市场占有率较低。针对能够实现碳酸盐梯度淋洗条件的设备，本研究给出了淋洗液参考条件，测定样品为含有 0.10 mg/L 丙烯酸的混合标准溶液，进样量为 200 μl ，流速为 0.9 ml/min，柱温 45 $^\circ\text{C}$ ，池温 40 $^\circ\text{C}$ ，色谱柱为表 7 中 4 号柱，实验结果见表 11 和图 22。

表 11 碳酸盐梯度淋洗体系淋洗程序

时间 (min)	1 mmol/L CO_3^{2-} -0.2 mmol/L HCO_3^-	7 mmol/L CO_3^{2-} -7 mmol/L HCO_3^-
0	100%	0
10	100%	0
14.5	0	100%
22.0	0	100%
22.1	100%	0
30.0	100%	0

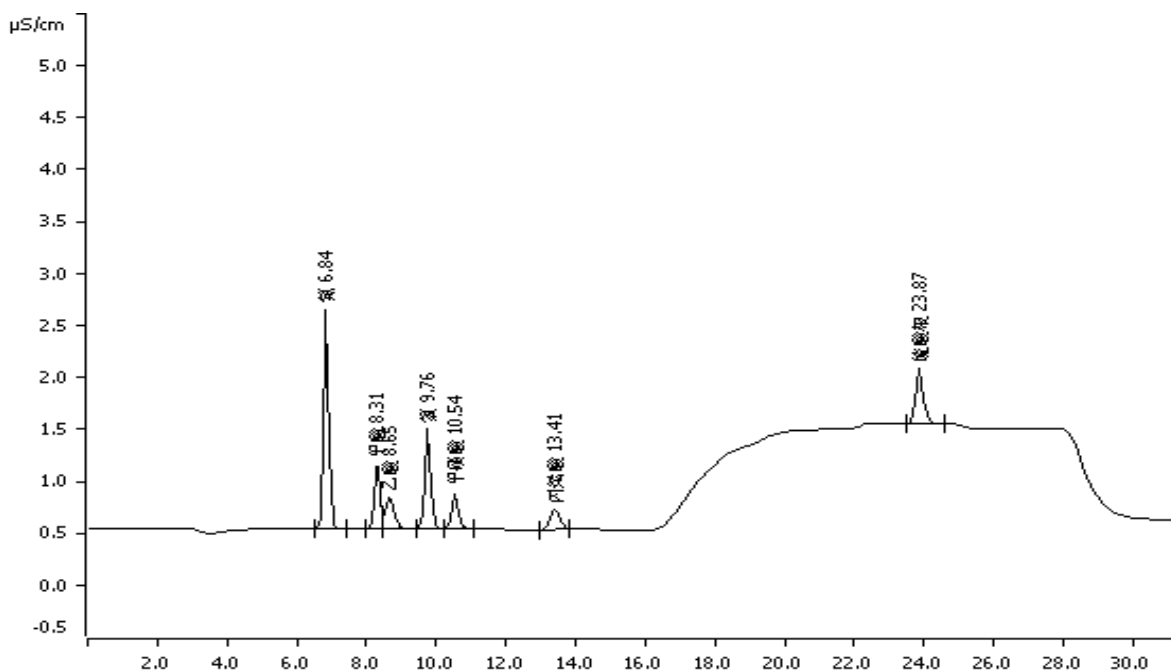


图 22 碳酸盐梯度淋洗体系色谱图

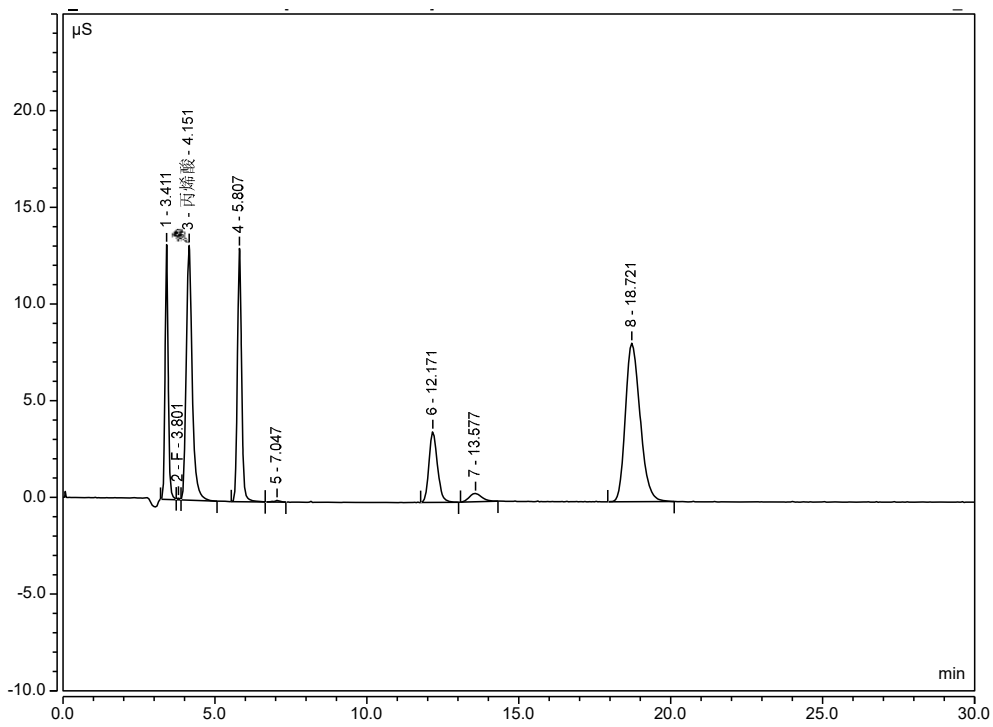
5.6.3.3 氢氧根体系

对于氢氧根体系,测定丙烯酸的文献中给出的淋洗液浓度如下:条件 1(30 mmol/L KOH)^[21,24]、条件 2(0 min~8 min, 10 mmol/L KOH; 8.1 min~18 min, 45 mmol/L KOH; 18.1 min~25 min, 10 mmol/L KOH)^[20]、条件 3(0 min~11 min, 3 mmol/L KOH; 11 min~20 min, 10 mmol/L KOH; 20 min~30 min, 30 mmol/L KOH)^[13]。现行测定无机阴离子标准中的条件如下:0 min, 10 mmol/L KOH; 25 min, 60 mmol/L KOH; 25.1 min~30 min, 10 mmol/L KOH (HJ 84-2016)。编制组参考了文献及标准中的条件,并结合本实验室的实验条件,设定了 4 种淋洗液浓度,并开展条件实验,具体见表 12。其中,等度淋洗条件下测定了丙烯酸加标量为 3.00 mg/L 的地下水样品;在梯度淋洗条件下,为了更清晰的对比出不同条件之间分离效果的优劣,选择了基体更为复杂的丙烯酸浓度为 0.50 mg/L 的石化废水实际样品,进样量均为 200 μl,流速均为 1 ml/min,柱温 30 °C,池温 35 °C,色谱柱为表 7 中 7 号柱。

使用较高浓度(10 mmol/L OH⁻)等度淋洗条件时,丙烯酸与 F 能较好分离,见图 23 上图,但若样品中含有甲磺酸等与丙烯酸出峰时间接近的物质,此条件下丙烯酸无法与其完全分离,见图 23 下图;使用较低浓度(5 mmol/L OH⁻)等度淋洗条件时,分析时间长,并且水样中常见强保留离子 SO₄²⁻在 50 min 内未出峰,易干扰下一针进样,见图 24。梯度淋洗可通过调整梯度淋洗程序,实现丙烯酸与其他离子的有效分离,并满足基线稳定,强保留物质不干扰下一针进样,分析时间短等要求。梯度淋洗具有分离效果好、分析时间短,抗干扰能力强的优点,氢氧根体系本研究推荐采用梯度淋洗,参考淋洗液条件为 1 mmol/L (13 min)-30 mmol/L (2.5 min)-1 mmol/L (4.5 min),具体见表 12 和图 25~图 26。各实验室也可根据各自仪器品牌、色谱柱类型等实际情况自行调节。

表 12 氢氧根体系淋洗条件实验

序号	淋洗类型	OH-浓度	分析时间 (min)	色谱图	缺点	优点
1	等度	10 mmol/L	20	图 23	甲磺酸与丙烯酸无法完全分离	分析时间短
2	等度	5 mmol/L	50	图 24	分析时间长, SO_4^{2-} 等常见强保留物质未出峰, 干扰下一针进样	丙烯酸与 F-分离度较高
3	梯度	5 mmol/L (7.5 min) -30 mmol/L (3 min) -5 mmol/L (4.5 min)	15	图 25	分析成分复杂的实际样品时, 不能将丙烯酸与干扰物质分离。	分析时间短, 强保留物质不干扰下一针进样
4	梯度	1 mmol/L (13 min) -30 mmol/L (2.5 min) -1 mmol/L (4.5 min)	20	图 26	/	分析时间短, 丙烯酸与 F-分离度较高 (6.28), 强保留物质不干扰下一针进样, 能分离实际样品中的干扰物质



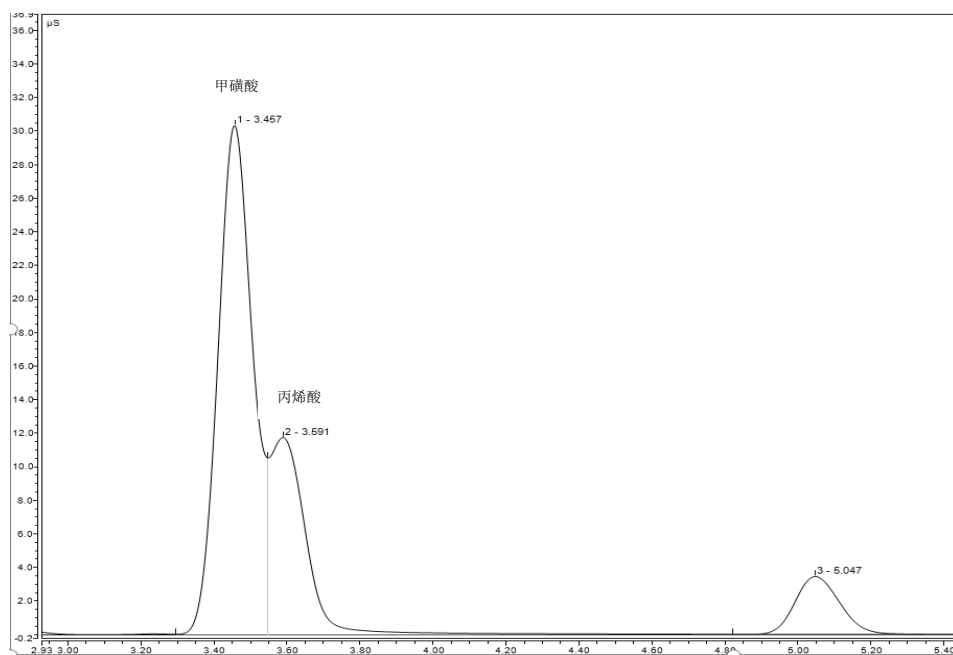


图 23 10 mmol/L 氢氧根等度淋洗色谱图

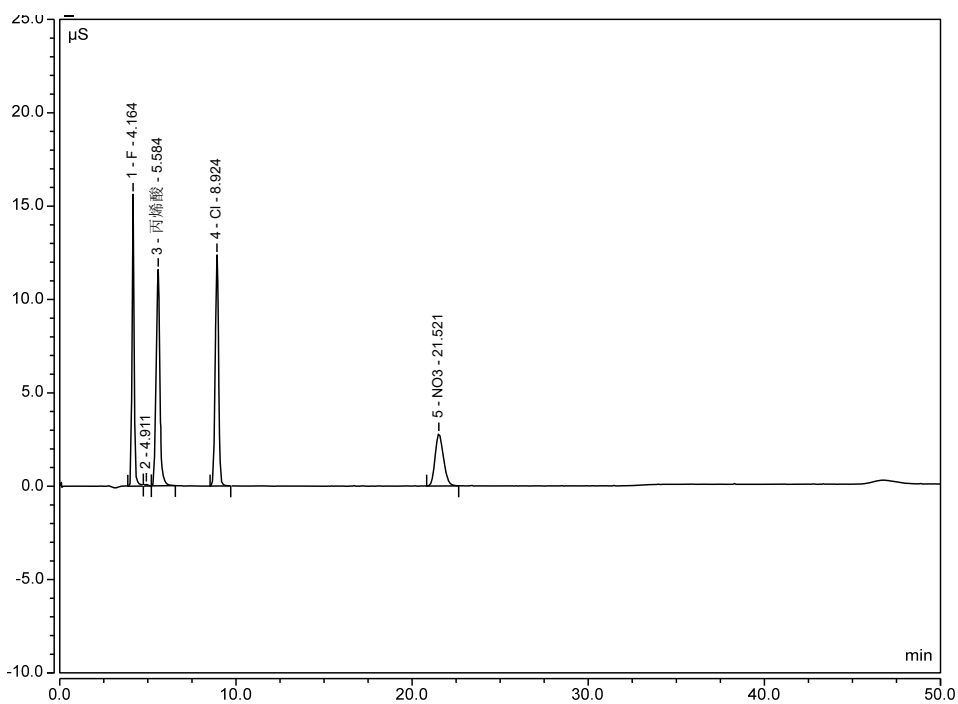


图 24 5 mmol/L 氢氧根等度淋洗色谱图

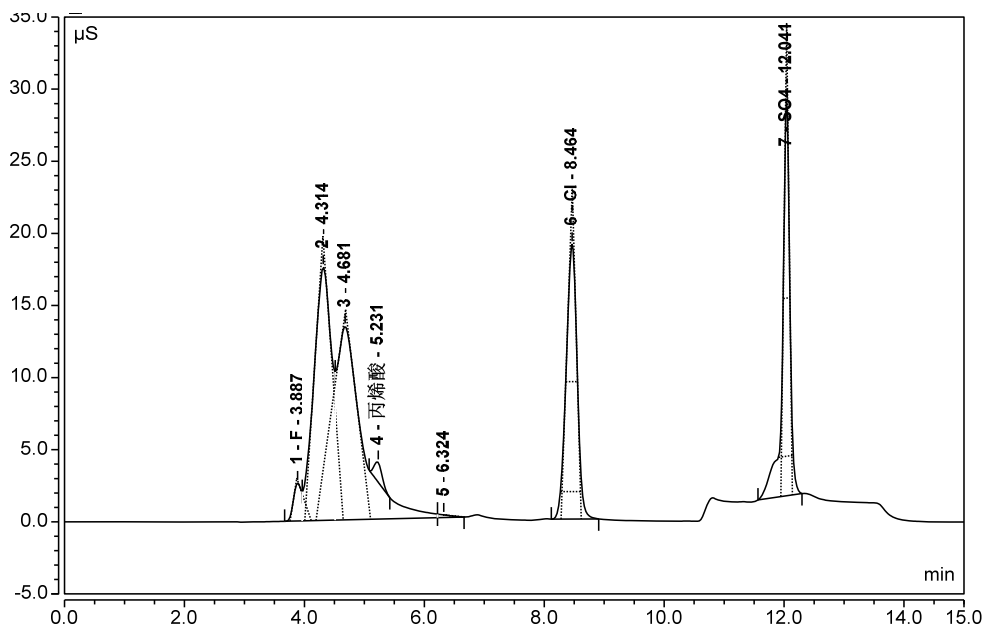


图 25 氢氧根梯度淋洗 (5 mmol/L (7.5 min) -30 mmol/L (3 min) -5 mmol/L (4.5 min)) 色谱图

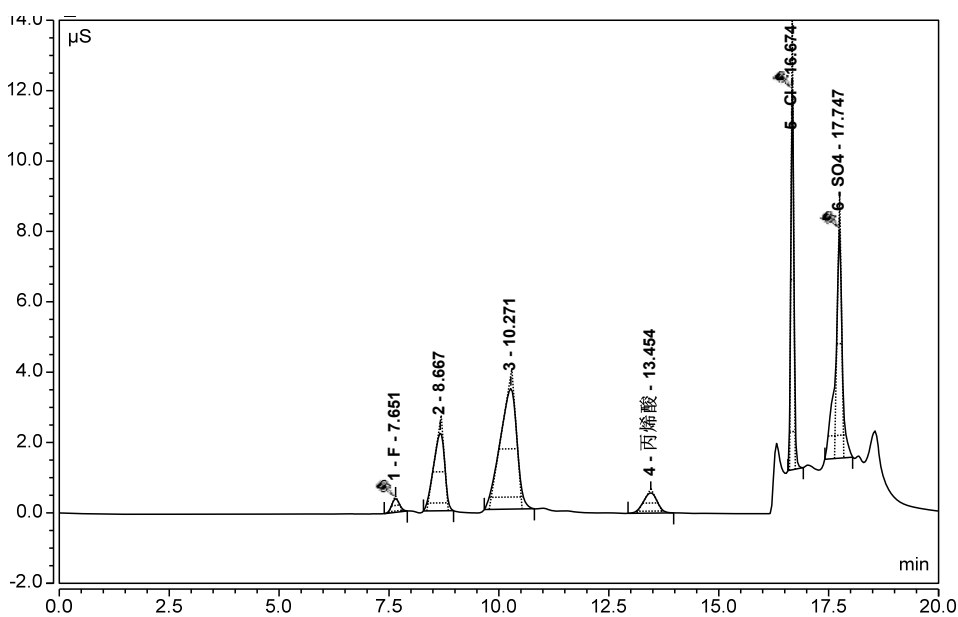


图 26 氢氧根梯度淋洗 (1 mmol/L (13 min) -30 mmol/L (2.5 min) -1 mmol/L (4.5 min)) 色谱图

5.6.3.4 淋洗液参考实验条件汇总

碳酸盐体系参考实验条件见表 13 和表 14, 此参考条件下的色谱图见图 27 和图 28。氢氧根体系参考实验条件见表 15, 此参考条件下的色谱图见图 29。

表 13 碳酸盐等度淋洗体系淋洗程序

时间 (min)	CO ₃ ²⁻ 浓度 (mmol/L)	HCO ₃ ⁻ 浓度 (mmol/L)
0~25	1.8	1.7

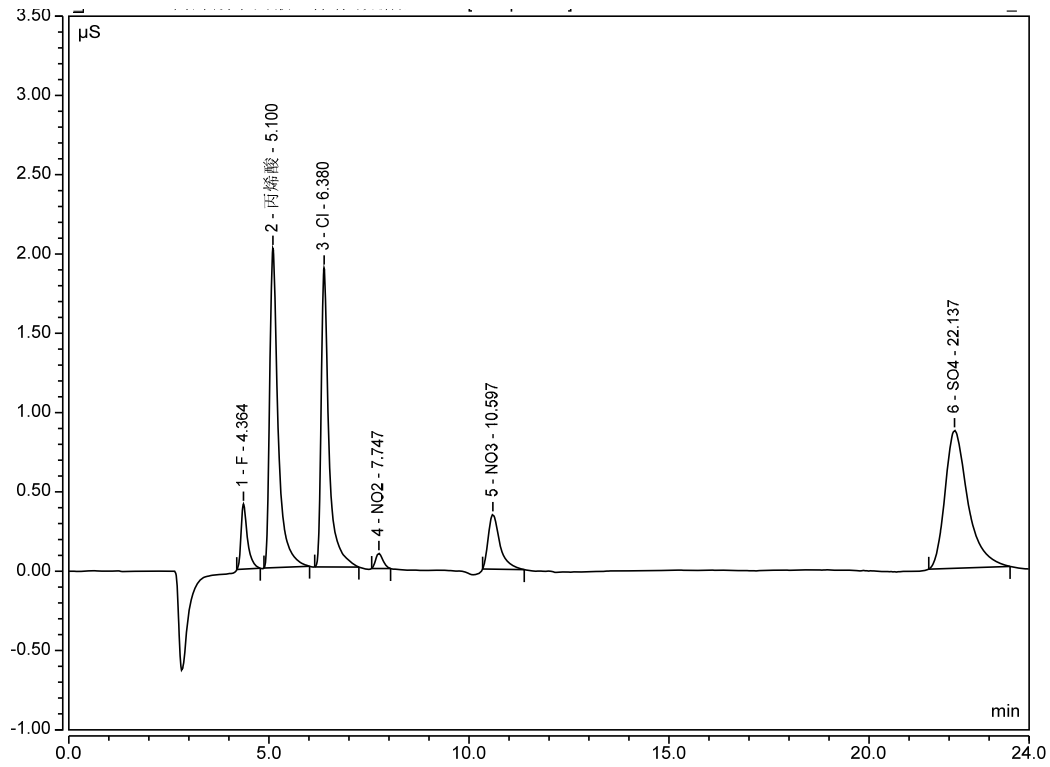


图 27 碳酸盐等度淋洗体系色谱图

表 14 碳酸盐梯度淋洗体系淋洗程序

时间 (min)	1 mmol/L CO ₃ ²⁻ -0.2 mmol/L HCO ₃ ⁻	7 mmol/L CO ₃ ²⁻ -7 mmol/L HCO ₃ ⁻
0	100%	0
10	100%	0
14.5	0	100%
22.0	0	100%
22.1	100%	0
30.0	100%	0

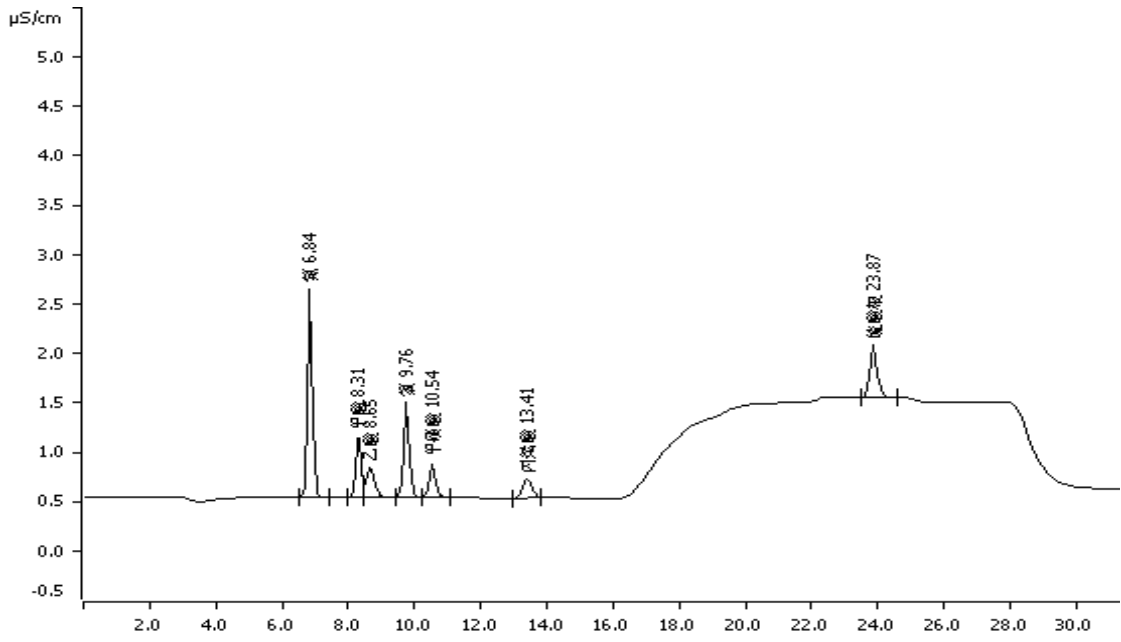


图 28 碳酸盐梯度淋洗体系色谱图

表 15 氢氧根体系淋洗液梯度淋洗程序

时间 (min)	KOH 浓度 (mmol/L)
0	1
13	1
13.1	30
15.5	30
15.6	1
20	1

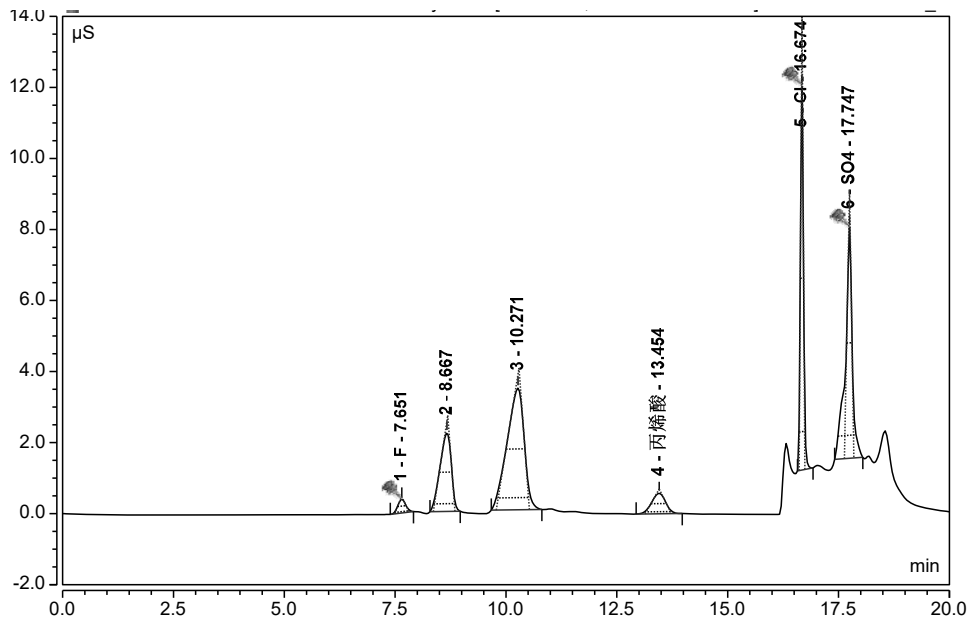


图 29 氢氧根梯度淋洗体系色谱图

5.6.4 测量条件优化

5.6.4.1 流速的选择

填充柱色谱分离过程中,引起峰展宽的因素包括物理因素、动力学因素和热力学因素等,由范德姆特方程(Van Deemter equation)计算出的流速,可使色谱柱达到最大柱效。由于不同色谱柱的尺寸、填料及压力承受能力不同,最佳流速并非固定。编制组分别考察了碳酸钠-碳酸氢钠体系和氢氧根体系的一种常见色谱柱测定丙烯酸的流速条件,在不同流速下测定丙烯酸加标量为 1.00 mg/L 的地表水样品,进样量为 25 μ l,结果见表 16 和图 30~图 39。当流速为 0.5 ml/min 时,丙烯酸以及常见强保留离子 SO_4^{2-} 出峰时间较晚,样品分析时间相对较长;当流速达到 1.5 ml/min 时,系统压力较高,且丙烯酸与 F^- 分离度相对较低;当流速在 0.8 ml/min~1.2 ml/min 时,丙烯酸与 F^- 分离度相对较高,丙烯酸及 SO_4^{2-} 出峰较早,样品分析时间相对较短。另外,参照《水质 无机阴离子(F^- 、 Cl^- 、 NO_2^- 、 Br^- 、 NO_3^- 、 PO_4^{3-} 、 SO_3^{2-} 、 SO_4^{2-})的测定离子色谱法》(HJ 84-2016)和《水质氯酸盐、亚氯酸盐、溴酸盐、二氯乙酸和三氯乙酸的测定离子色谱法》(HJ 1050-2019)中的相关规定,本标准推荐流速为 0.8 ml/min~1.2 ml/min,以 1.0 ml/min 为佳。

表 16 流速选择实验

序号	淋洗液体系	流速(ml/min)	压力(psi)	丙烯酸出峰时间(min)	丙烯酸与 F^- 分离度	SO_4^{2-} 出峰时间(min)	色谱图
1	碳酸盐等度淋洗	0.5	705	10.5	2.65	44.3	图 30
2		0.8	1082	6.6	2.72	27.7	图 31
3		1.0	1221	5.5	2.58	22.6	图 32
4		1.2	1572	4.4	2.54	18.5	图 33
5		1.5	1919	3.5	2.39	14.9	图 34
6	氢氧根梯度淋洗	0.5	778	10.8	5.77	14.8	图 35
7		0.8	1244	8.8	5.52	13.5	图 36
8		1.0	1519	6.4	5.23	12.3	图 37
9		1.2	1865	4.6	5.11	11.5	图 38
10		1.5	2322	3.6	4.93	10.7	图 39

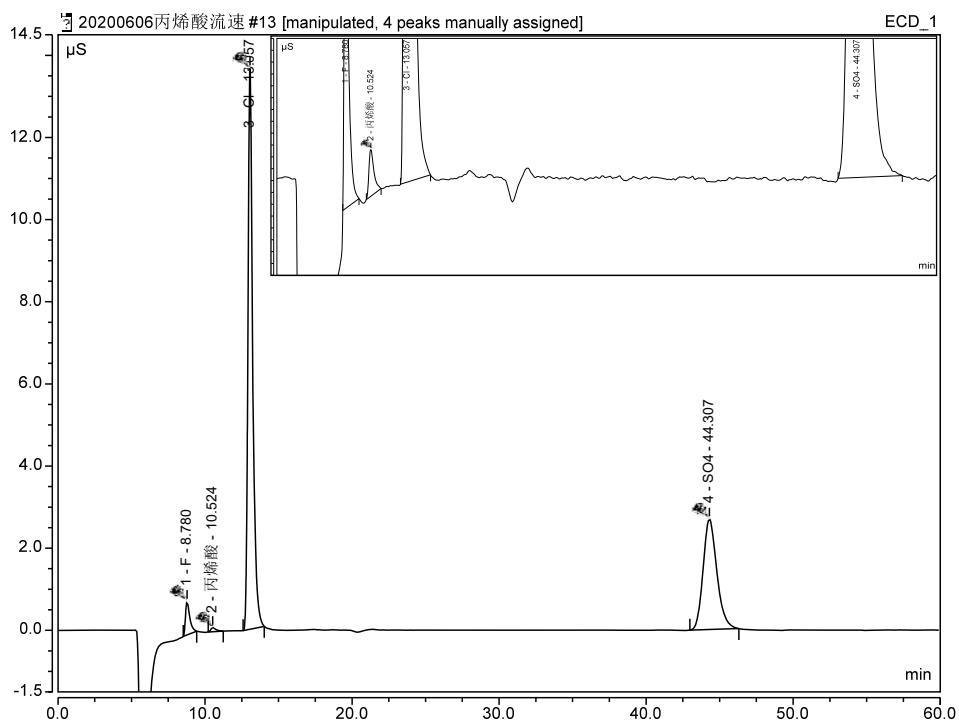


图 30 流速为 0.5 ml/min 条件下色谱图（碳酸盐等度淋洗体系）

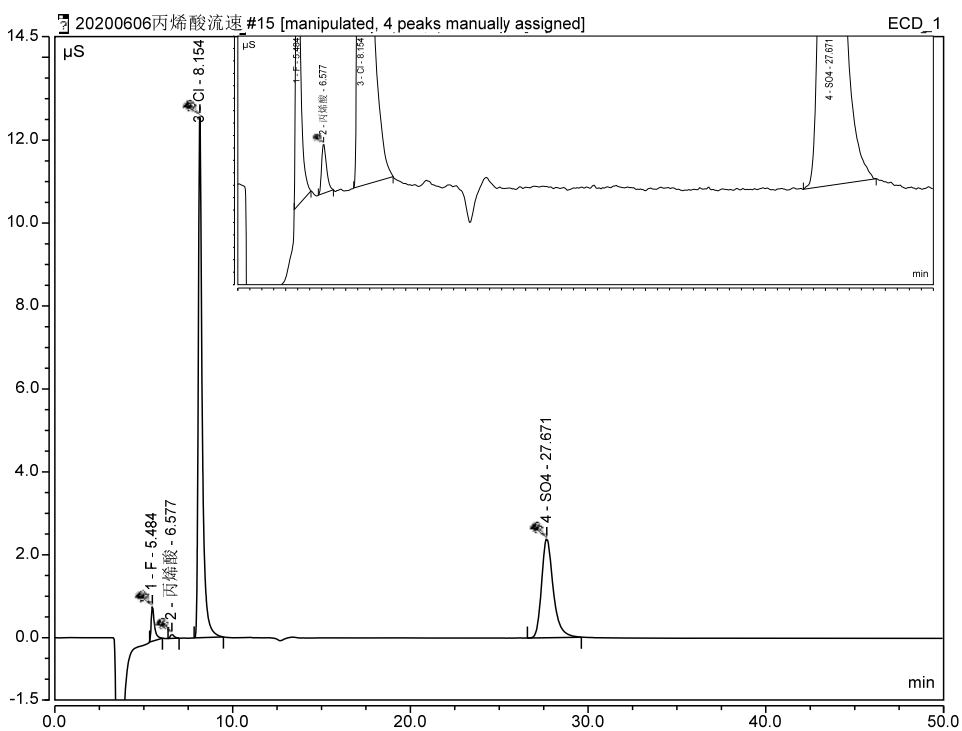


图 31 流速为 0.8 ml/min 条件下色谱图（碳酸盐等度淋洗体系）

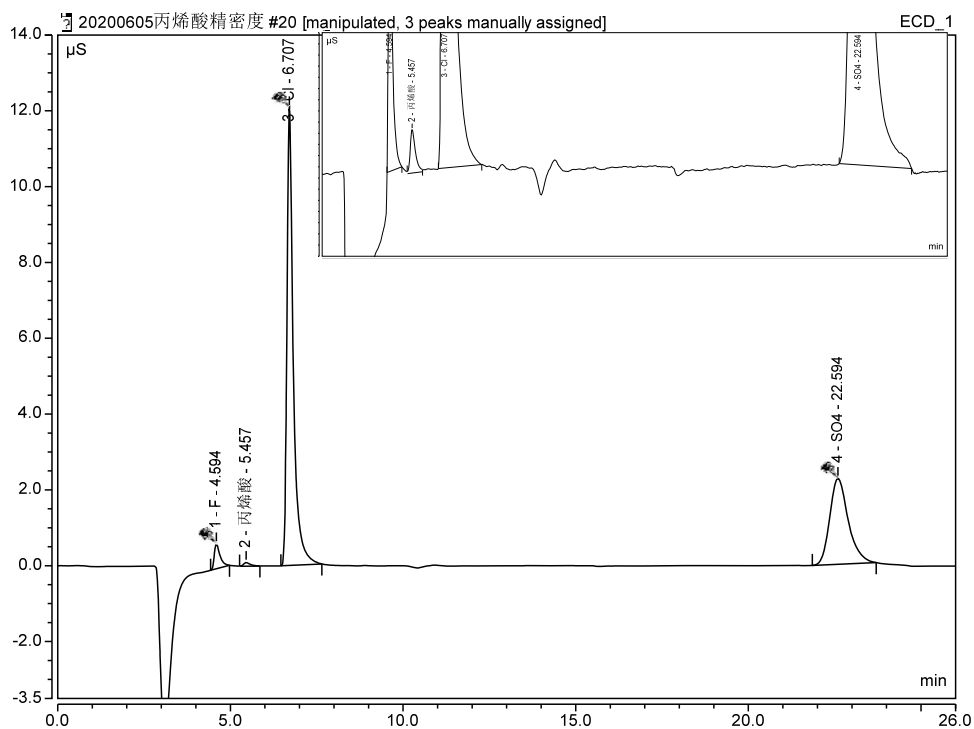


图 32 流速为 1.0 ml/min 条件下色谱图（碳酸盐等度淋洗体系）

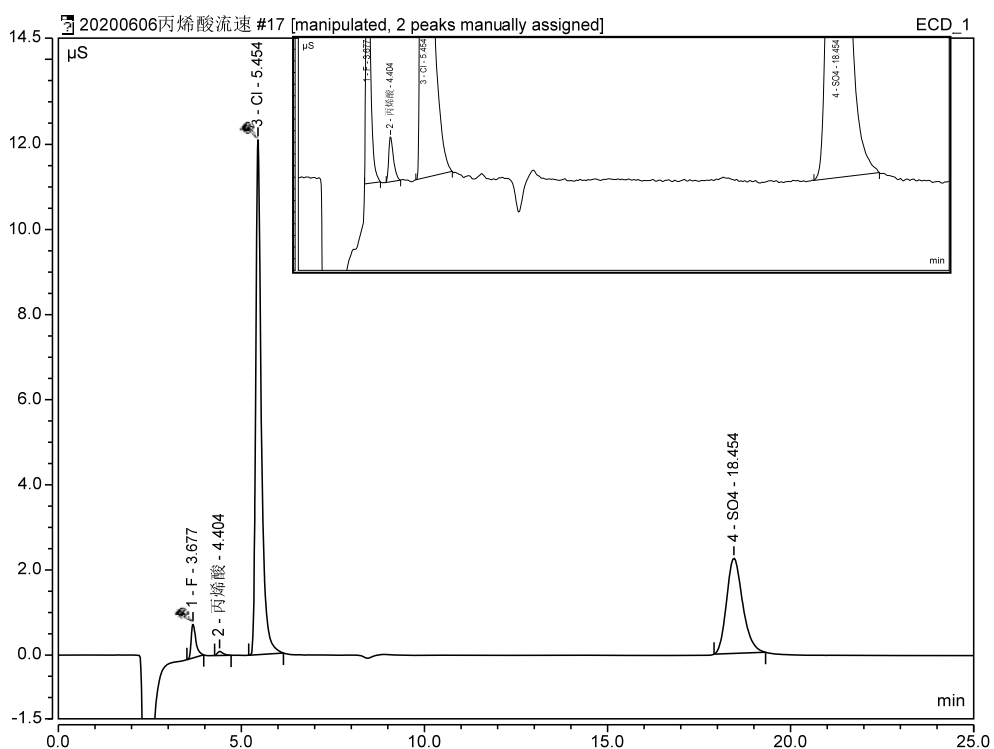


图 33 流速为 1.2 ml/min 条件下色谱图（碳酸盐等度淋洗体系）

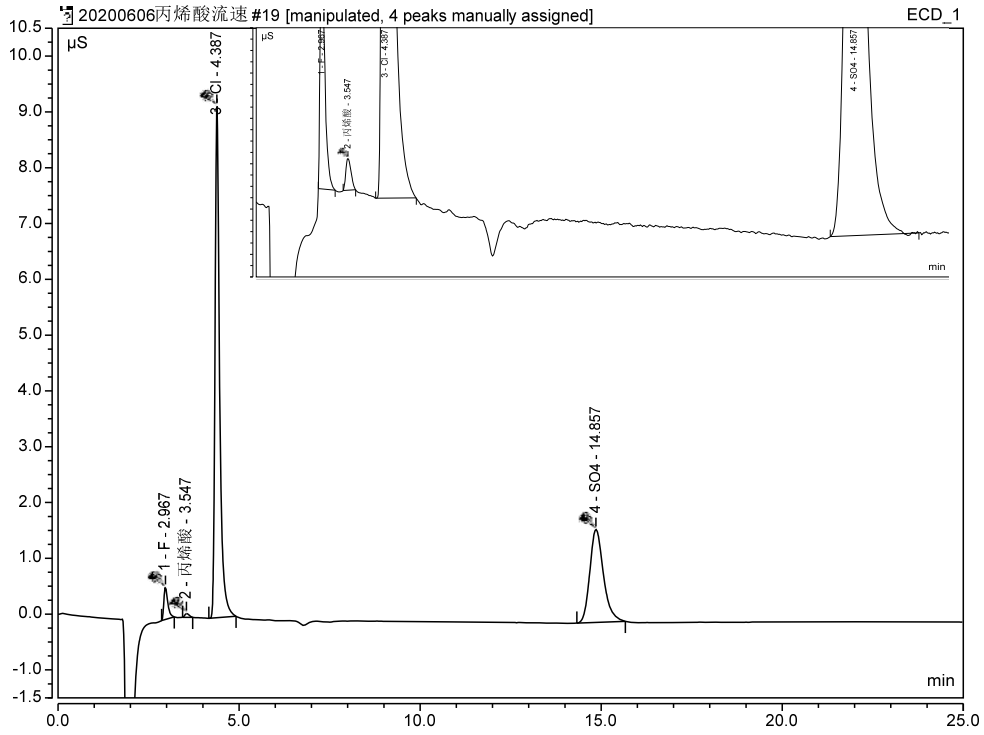


图 34 流速为 1.5 ml/min 条件下色谱图（碳酸盐等度淋洗体系）

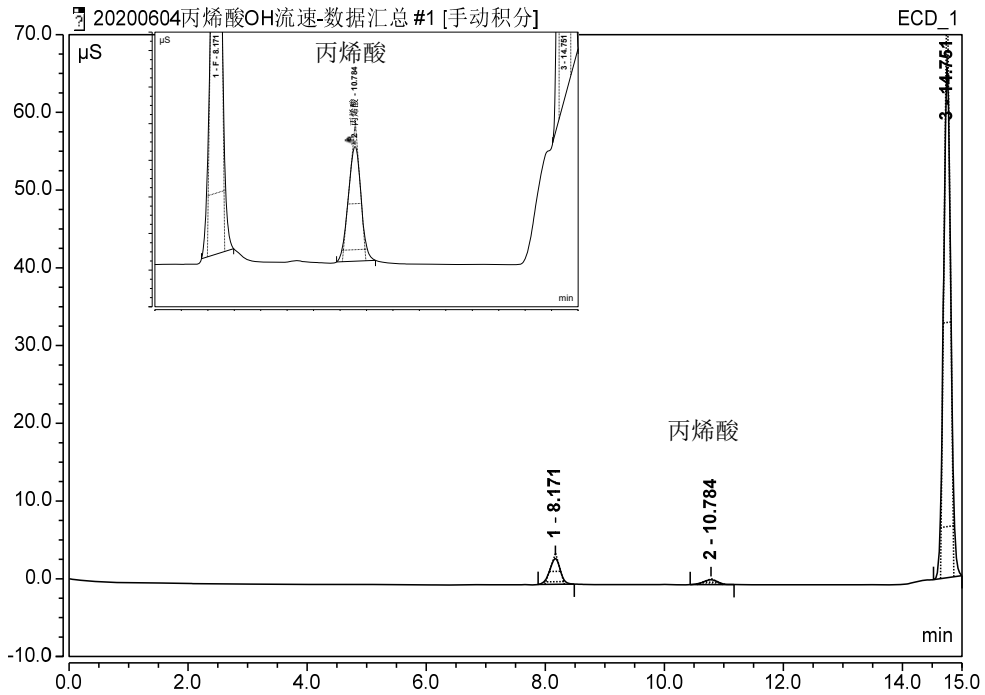


图 35 流速为 0.5 ml/min 条件下色谱图（氢氧根梯度淋洗体系）

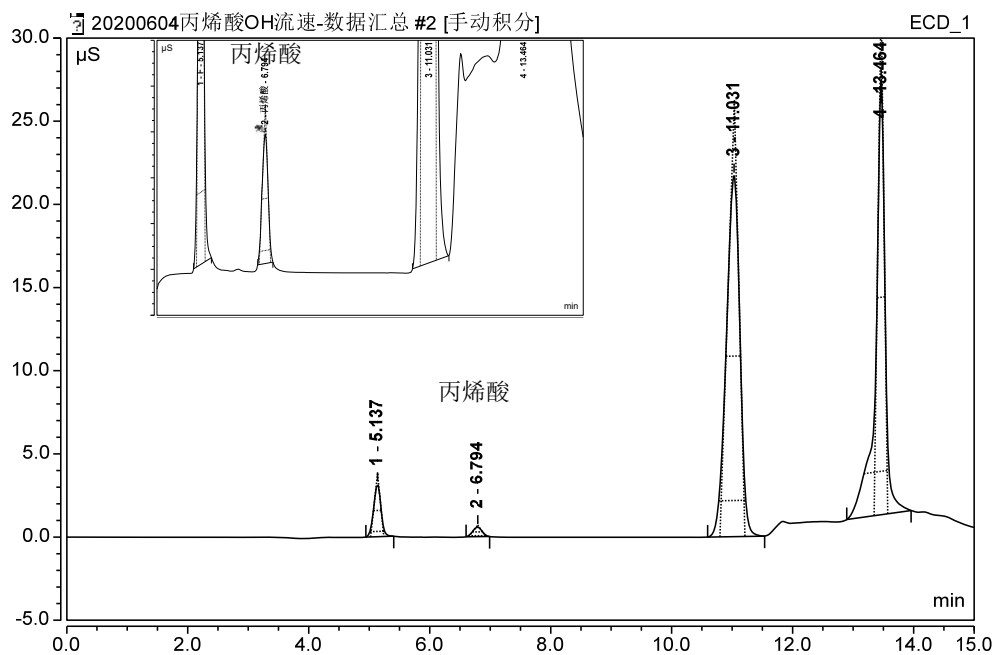


图 36 流速为 0.8 ml/min 条件下色谱图 (氢氧根梯度淋洗体系)

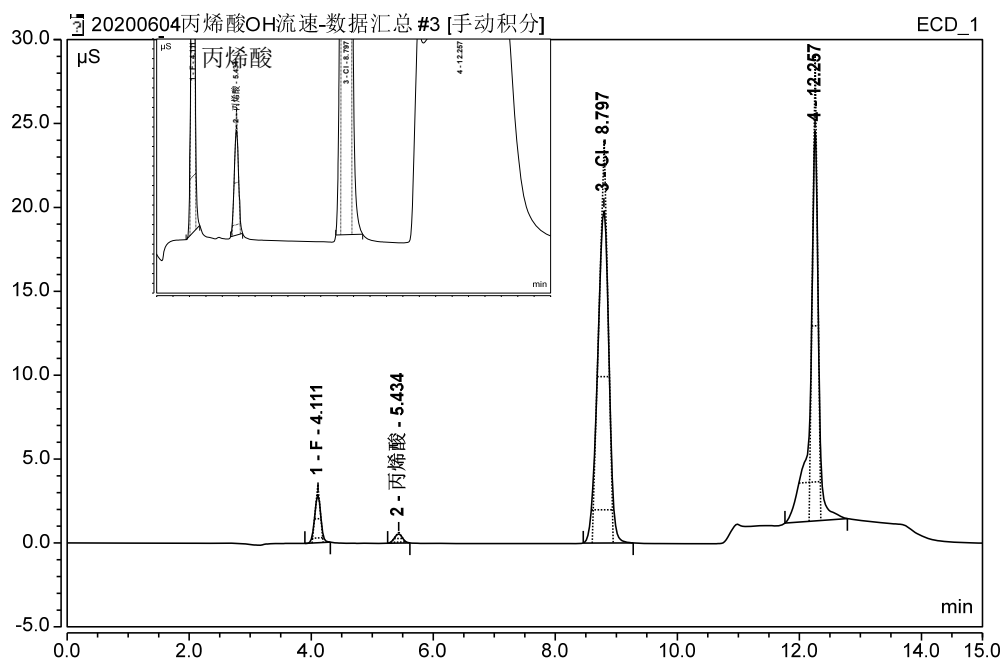


图 37 流速为 1.0 ml/min 条件下色谱图 (氢氧根梯度淋洗体系)

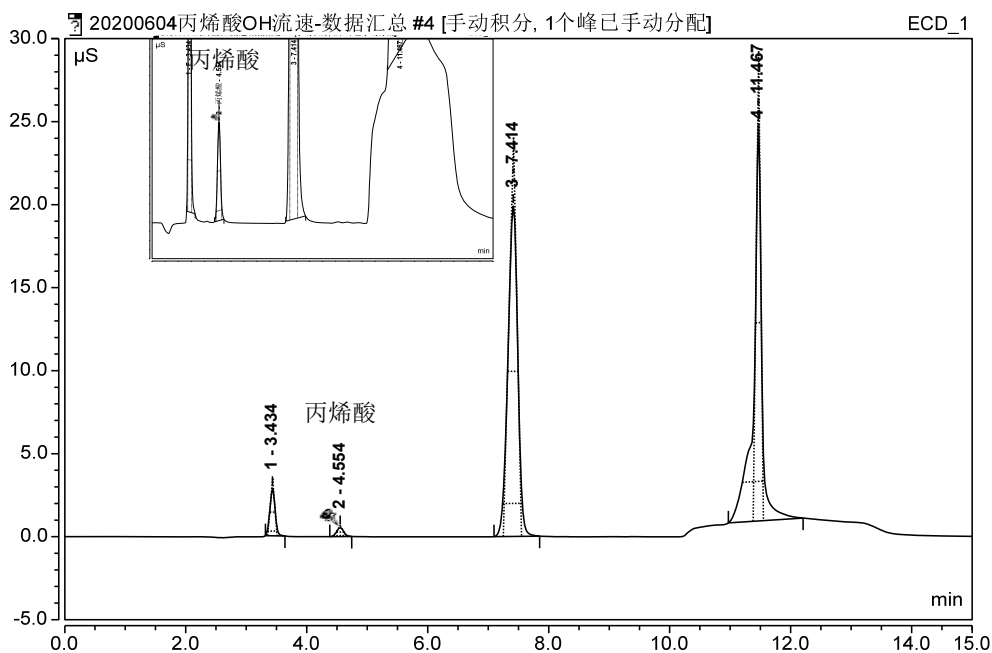


图 38 流速为 1.2 ml/min 条件下色谱图（氢氧根梯度淋洗体系）

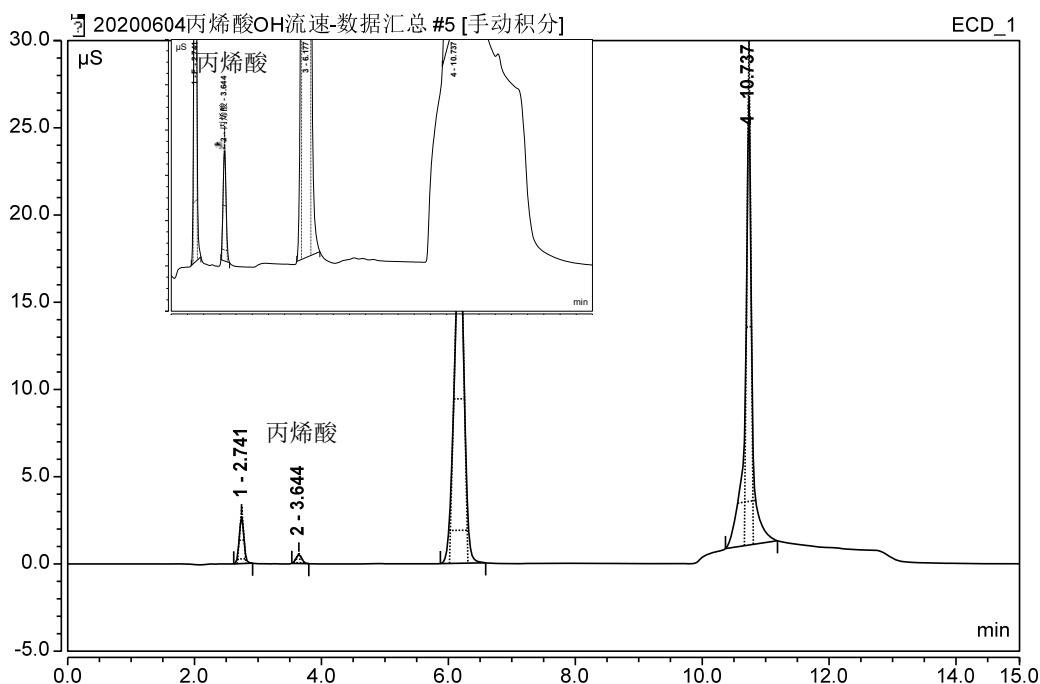


图 39 流速为 1.5 ml/min 条件下色谱图（氢氧根梯度淋洗体系）

5.6.4.2 进样体积的选择

离子色谱仪配备多种规格进样环，一般来说，较小的定量环适用于高浓度样品的测定，几十微升的进样量即足以获得较高的响应值，同时防止进样量过大造成柱容量超载，残留污染，影响色谱柱和检测器使用寿命等问题；较大的定量环适用于痕量样品的测定，如溴酸盐、高氯酸盐等，这些物质在样品中含量往往极其低，需要尽可能地加大进样量以提高响应值，

否则对积分定量造成困难，甚至无法明显出峰。

对于本标准，需综合考虑常规阴离子和目标物丙烯酸响应值灵敏度，既要保证低含量的丙烯酸有明显可积分的峰用于定量，又要保证高含量的阴离子不会因进样量过大给测定带来干扰。另外，还需要确保检出限能够满足相关排放标准和质量标准的限值要求。

分别选用 25 μl 、200 μl 、500 μl 三种常见规格的定量环，测定三种不同浓度的标准溶液，测定结果的相对标准偏差为 0.5%~3.2%（见表 17），证明使用不同定量环对测定结果无影响。分别用 25 μl 、200 μl 、500 μl 三种规格定量环测定丙烯酸加标量为 10.0 mg/L 的地下水样品，结果见图 40~图 42，由于 200 μl 、500 μl 进样量较大，水样中高含量的 Cl^- 、 SO_4^{2-} 等离子进入色谱柱后，对色谱柱的寿命有一定损害，这种现象在废水和地表水样品测定中更为显著。

表 17 用不同进样量测定同一标准溶液样品的相对标准偏差

进样量 (μl)	标准溶液 (mg/L)		
	样品 1	样品 2	样品 3
25	0.46	2.61	4.99
200	0.48	2.52	5.04
500	0.49	2.50	5.01
相对标准偏差 (%)	3.2	2.3	0.5

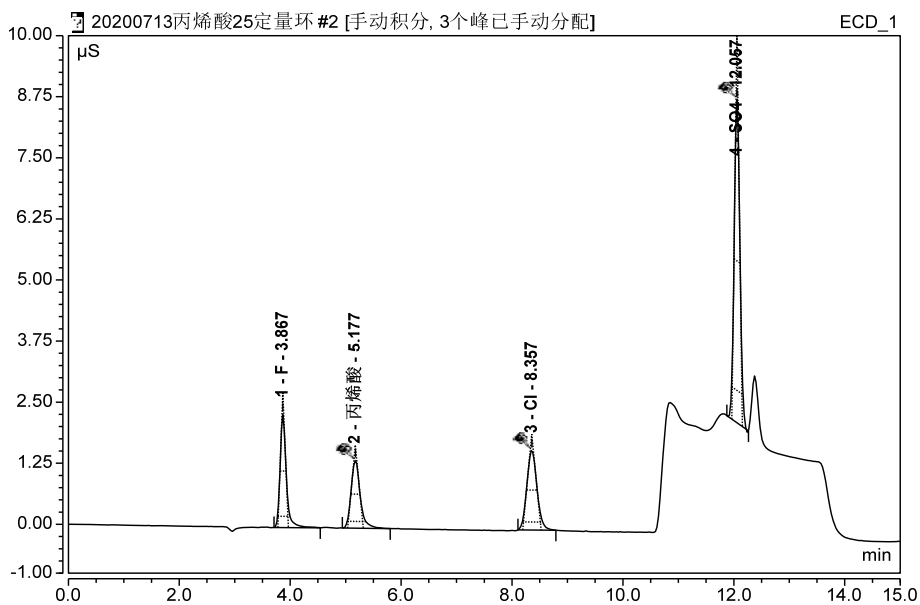


图 40 25 μl 定量环进样条件下色谱图

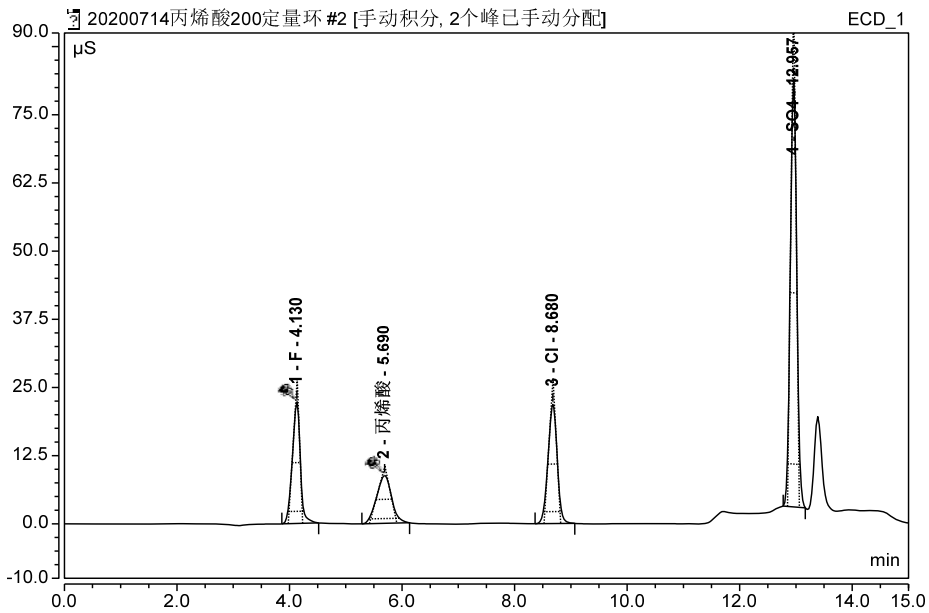


图 41 200 μl 定量环进样条件下色谱图

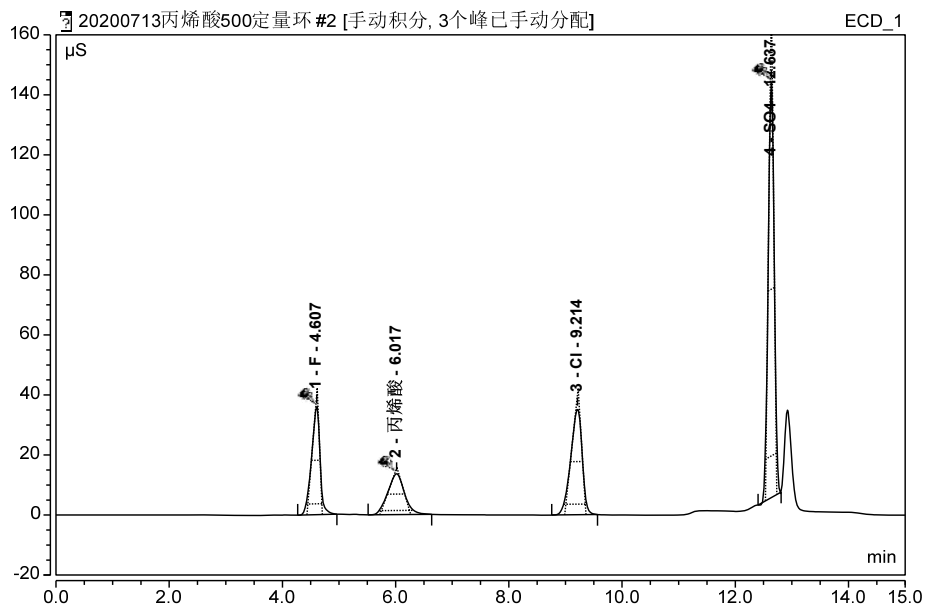


图 42 500 μl 定量环进样条件下色谱图

另外，当使用 25 μl 定量环时，本实验室丙烯酸的检出限为 0.06 mg/L；使用 200 μl 定量环时检出限为 0.008 mg/L；使用 500 μl 定量环时检出限为 0.003 mg/L。根据《石油化学工业污染物排放标准》（GB 31571-2015）及《合成树脂工业污染物排放标准》（GB 31572-2015）丙烯酸的排放限值为 5 mg/L，《生活饮用水卫生标准》（GB 5749-2006）对丙烯酸限值要求为 0.5 mg/L，因此使用三种规格的定量环时的检出限均远低于各限值，能够满足相关排放（质量）标准要求。根据对不同类型实际水样的调研情况来看，石化废水中丙烯酸浓度一般在 0.5 mg/L~15 mg/L，地下水、地表水以及生活污水中未检测到丙烯酸，因此使用三种规格定量环时的检出限也均能满足实际样品的测定需求。

但相比之下，25 μl 进样量得出的谱图分离度较好，丙烯酸峰型锐利，可得到较好的积分结果，检出限满足相关排放（质量）标准的需求，并且在一定程度上能够降低水样中高含量 Cl⁻、SO₄²⁻对色谱柱寿命的影响。综合考虑实验结果、文献资料、调研情况及《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）中的相关规定，本标准推荐进样体积为 25 μl。

5.6.4.3 检测器的选择

离子色谱法常用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^[27,28]。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、小分子有机酸^[29]。配备抑制器可以降低背景噪声值、加大目标物电导信号响应值，因此采用抑制型电导检测器可以提高信噪比，从而达到更高的灵敏度与更低的检出限。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^[30]；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^[31]。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^[32,33]。离子色谱中常用的检测器和其主要应用范围见表 18^[26]。

表 18 离子色谱检测器简介

检测器分类	检测原理	应用范围
电导检测器	电导	阴、阳离子，丙烯酸等有机酸
安培检测器	在电极上发生氧化/还原反应	酚、碘离子、氰化物、硫化物、氨基酸、糖类、有机胺
紫外/可见光检测器	朗伯比尔定律	在柱前或柱后衍生反应后在紫外或可见区域有吸收的离子或化合物，如过渡金属、铜系元素、硅酸根离子、六价铬等
荧光检测器 (结合柱后衍生)	荧光激发和发射	砷、硒、锑、硒代氨基酸、有机胺类化合物

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，使用普及率高，电导检测器可符合这两项要求。因此本标准选用电导检测器作为分析丙烯酸时的检测器。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。

5.6.4.4 测定温度的选择

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。

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^[26]。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，在氢氧根梯度淋洗体系测定条件下，将柱温分别设定为 30 °C、40 °C 和 50 °C 测定丙烯酸，考察丙烯酸的保留时间、丙烯酸与 F 的分离度以及系统压力等指标，结果见表 19 和图 43~图 45。结果表明，在 30 °C~50 °C 范围内，柱温越高，丙烯酸的保留时间越长，丙烯酸与 F 的分离度越高，系统压力越低，但在此温度范围内，柱温的变化对三个指标的影响并不显著。

表 19 柱温条件实验

序号	柱温 (°C)	压力 (psi)	丙烯酸出峰时间 (min)	丙烯酸与 F 分离度	色谱图
1	30	1570	14.5	7.01	图 42
2	40	1550	15.5	7.38	图 43
3	50	1392	17.0	7.77	图 44

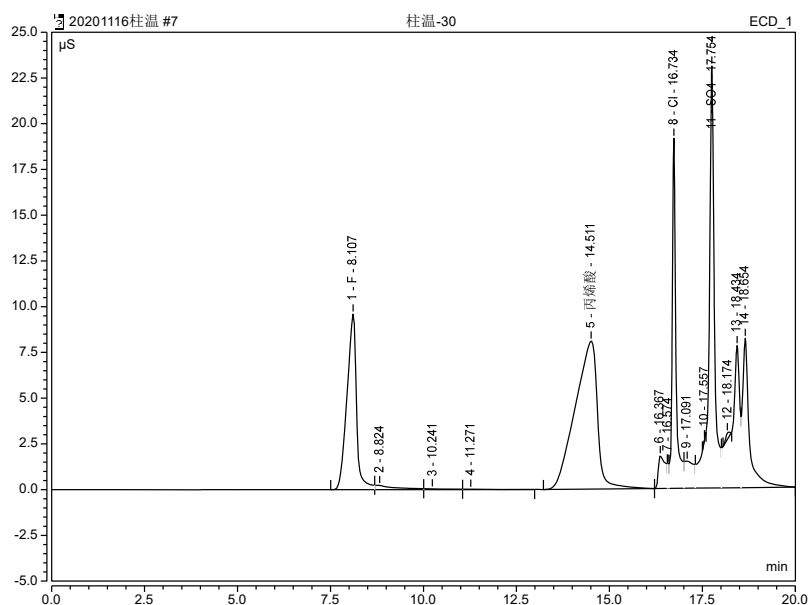


图 43 柱温 30 °C 条件下色谱图

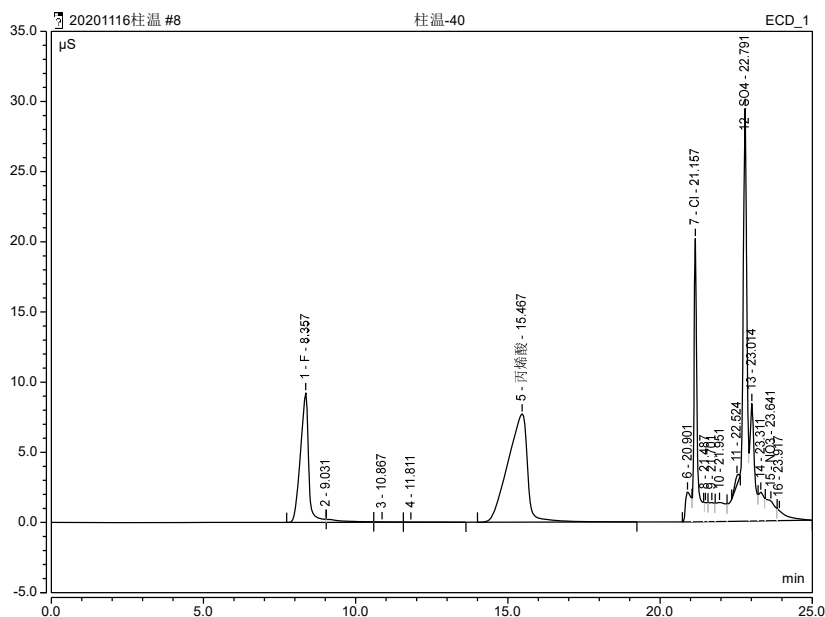


图 44 柱温 40 °C 条件下色谱图

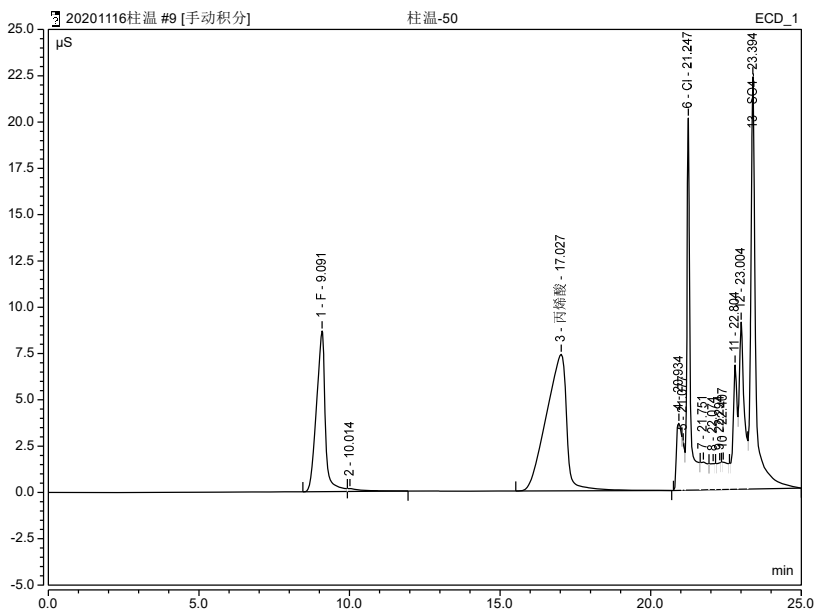


图 45 柱温 50 °C 条件下色谱图

对电导检测器来说,在离子电导函数中,温度作为一种主要影响因素会影响电导响应值,波动的温度会造成响应值不固定,导致重现性不佳。电导池温度即检测器的温度,为了避免水样中的物质吸附于电导池内,池温应比柱温高 5 °C;另外,需要根据不同仪器厂家设备的电导池温度范围要求进行设定,一般需设定在 55 °C 以下。

柱温和池温的波动会造成样品保留时间的飘移,也会影响系统压力,为了获得良好的重现性,需注意在分析中保持温度稳定。在选择温度时,需要综合考虑丙烯酸的保留时间、丙烯酸与干扰离子的分离度以及系统压力等指标,本标准推荐参考条件为柱温 30 °C~50 °C,池温 35 °C~55 °C,池温比柱温高 5 °C,具体温度可以根据不同品牌仪器和不同类型色谱柱及检测器等实际情况加以确定。本实验研究中,5 号色谱柱和 7 号色谱柱温度为 30 °C,池

温为 35 ℃；4 号色谱柱温度为 45 ℃，池温为 50 ℃。

5.6.4.5 测定 pH 的选择

测定 pH 为 2.66~11.68 范围内的地下水、地表水、生活污水及石化废水的丙烯酸加标水样，考察不同 pH 条件下丙烯酸的保留时间和测定结果的相对标准偏差。

实验结果如表 20 所示，在氢氧根梯度淋洗体系测定条件下，样品 pH 在 2.66~11.68 范围内，丙烯酸的保留时间较为稳定；将同一水样分别调至酸性、中性、碱性测定丙烯酸，结果的相对标准偏差在 2.7%~5.1%之间，虽然在酸性条件下色谱峰峰宽较宽且峰高较低（图 46），在碱性和中性条件下色谱峰峰型较为尖锐（图 47 和图 48），但不影响丙烯酸定性定量的测定结果，这也与样品进样量小，其酸碱度对测量体系影响较小，淋洗液 pH 能保持相对稳定有关，因此，样品 pH 变化对丙烯酸测定的影响可忽略。

表 20 不同实验条件下分离丙烯酸参数设置

水样类型		地下水			地表水			生活污水			石化废水		
实际样品	原样 (mg/L)	未检出			未检出			3.50			未检出		
	加标量 (mg/L)	0.50			1.00			5.00			18.0		
	加标样 (mg/L)	0.50			1.00			8.50			18.0		
样品编号		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
实际 pH		2.66	6.50	11.68	3.15	6.89	11.18	3.08	6.76	10.97	3.12	6.55	10.68
保留时间(min)		13.7	13.8	13.6	13.3	13.8	13.8	13.4	13.7	13.7	14.0	14.0	14.0
测定结果(mg/L)		0.48	0.45	0.49	0.92	0.98	0.99	8.22	8.40	9.04	17.4	18.2	18.3
相对标准偏差(%)		4.4			3.9			5.1			2.7		

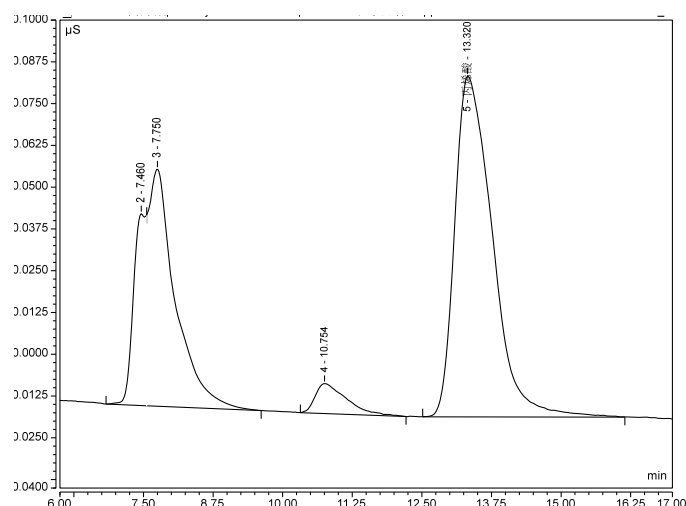


图 46 样品 pH 为酸性条件下色谱图

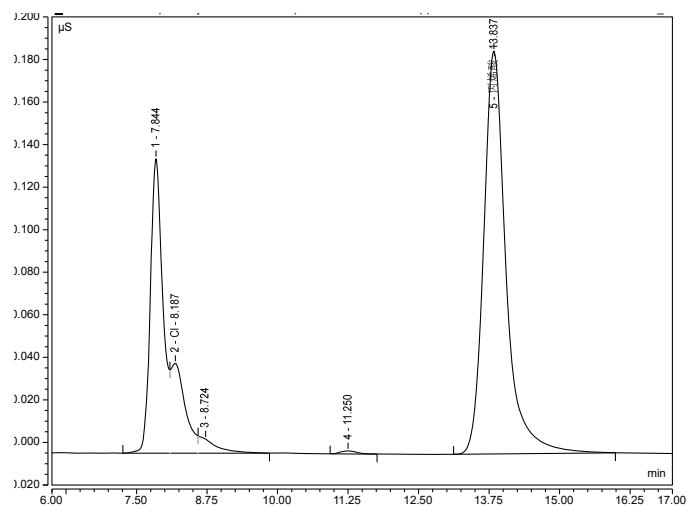


图 47 样品 pH 为中性条件下色谱图

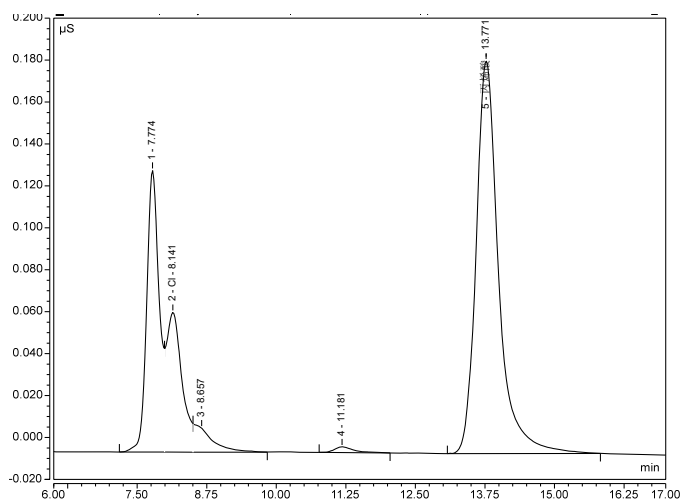


图 48 样品 pH 为碱性条件下色谱图

5.6.5 实验条件总结

经过条件优化，不同实验条件下的分离色谱图见下方的图 49~图 51，各具体条件总结于表 21。国产仪器色谱图见图 52~图 53。

表 21 不同实验条件下分离丙烯酸参数设置

序号	淋洗类型	淋洗液浓度	流速 (ml/min)	进样量 (μ l)	柱温 ($^{\circ}$ C)	池温 ($^{\circ}$ C)	色谱柱	色谱图
1	碳酸盐等度淋洗体系	1.8 mmol/L CO_3^{2-} - 1.7 mmol/L HCO_3^-	1.0	25	30	35	5 号	图 49
2	碳酸盐梯度淋洗体系	0 min~10 min: 1 mmol/L CO_3^{2-} -0.2 mmol/L HCO_3^- 14.5 min~22 min: 7mmol/L CO_3^{2-} -7 mmol/L HCO_3^- 22.1 min~30 min: 1 mmol/L CO_3^{2-} -0.2 mmol/L HCO_3^-	1.0	25	45	50	4 号	图 50

3	氢氧根梯度淋洗体系	1 mmol/L (13 min) -30 mmol/L (2.5 min) -1 mmol/L (4.5 min)	1.0	25	30	35	7号	图 51
---	-----------	--	-----	----	----	----	----	------

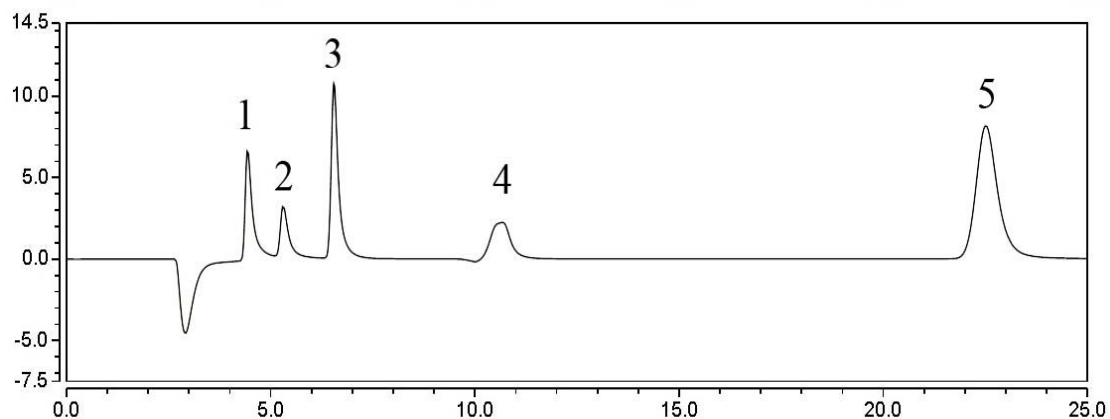


图 49 碳酸盐等度淋洗体系色谱图 (1: F^- ; 2: 丙烯酸; 3: Cl^- ; 4: NO_3^- ; 5: SO_4^{2-})

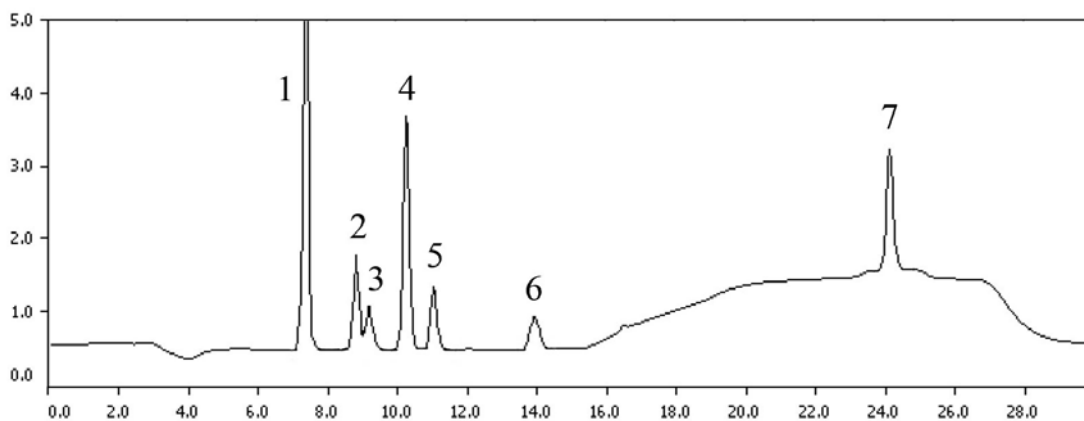


图 50 碳酸盐梯度淋洗体系色谱图

(1: F^- ; 2: 甲酸; 3: 乙酸; 4: Cl^- ; 5: 甲磺酸; 6: 丙烯酸; 7: SO_4^{2-})

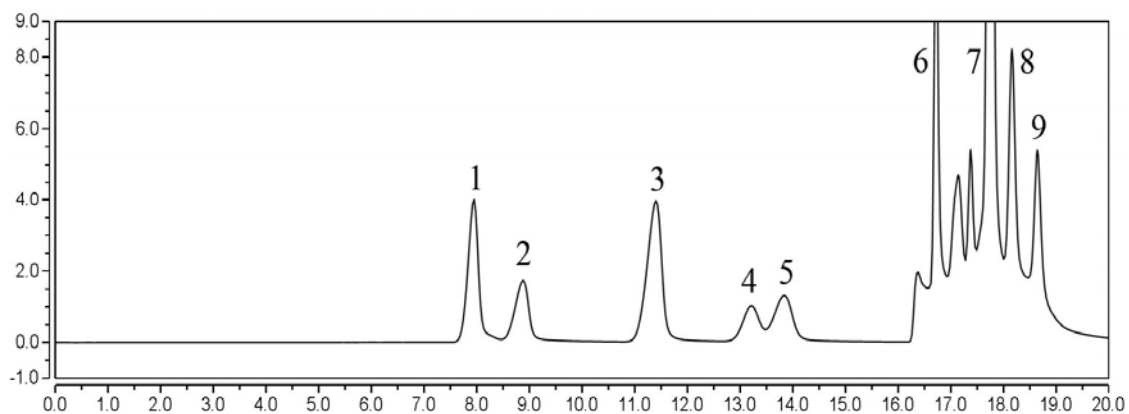


图 51 氢氧根梯度淋洗体系色谱图

(1: F^- ; 2: 乙酸; 3: 甲酸; 4: 甲磺酸; 5: 丙烯酸; 6: Cl^- ; 7: SO_4^{2-} ; 8: NO_3^- ; 9: 草酸)

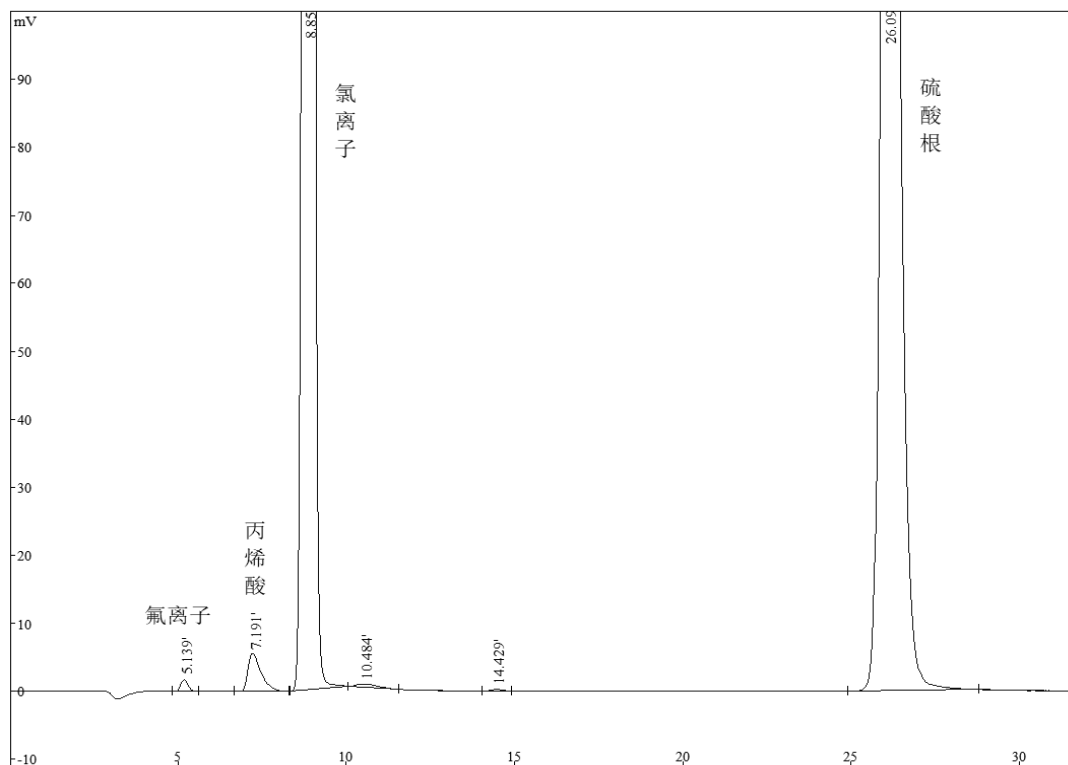


图 52 碳酸盐等度淋洗体系色谱图

(国产 PIC-10 型离子色谱仪, Shodex52-4E 型色谱柱, 来自验证单位)

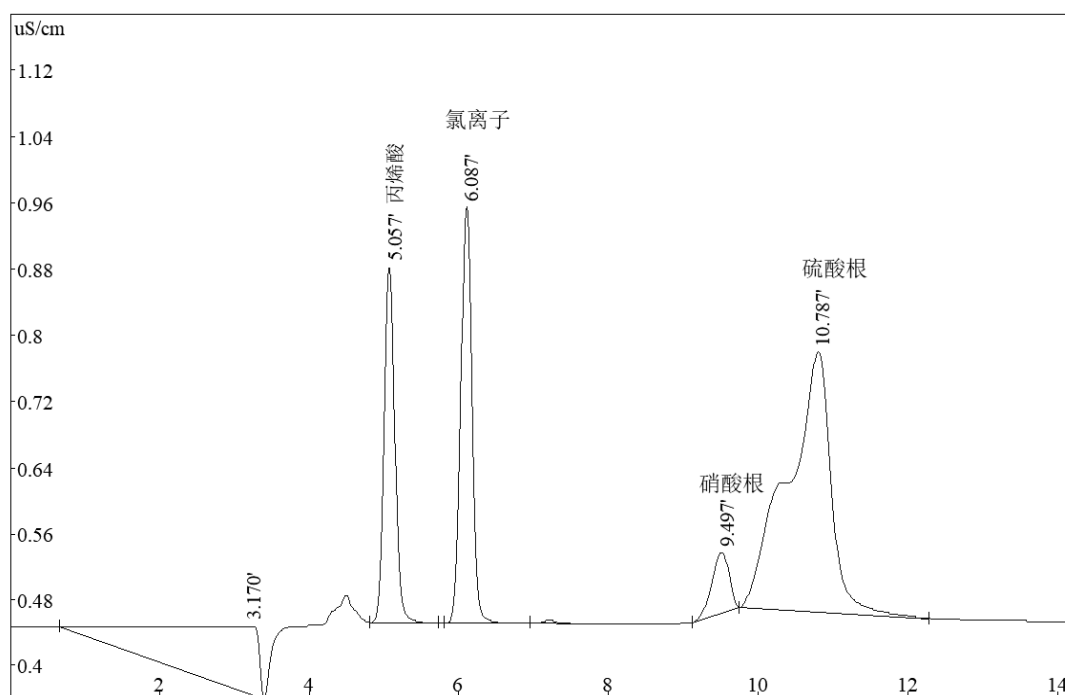


图 53 氢氧根梯度淋洗体系色谱图

(国产 C1C-D100 型离子色谱仪, SH-AC-11 型色谱柱, 来自验证单位)

5.6.6 标准曲线的建立

实验用水为电阻率 $\geq 18 \text{ M}\Omega\cdot\text{cm}$ (25 °C) 的去离子水。丙烯酸为 98% 液态纯品, 常温避光保存。

丙烯酸标准贮备液: 准确称量 1.020 g 丙烯酸 (98%), 转移至 1000 ml 容量瓶中, 用水定容至标线, 混匀, 配制成浓度为 1000 mg/L 丙烯酸标准贮备液, 于 4 °C 避光保存。亦可购买市售有证标准物质。

丙烯酸标准使用液: 准确移取 5.00 ml 丙烯酸标准贮备液于 100 ml 容量瓶中, 用水定容至标线, 混匀, 配制浓度为 50.0 mg/L 的丙烯酸标准使用液, 于 4 °C 避光保存。

通过测定浓度为 0 mg/L ~ 20.0 mg/L 的丙烯酸标准样品, 发现丙烯酸在 0 mg/L ~ 20 mg/L 范围内响应值与浓度值呈线性关系。结合《石油化学工业污染物排放标准》(GB 31571-2015) 及《合成树脂工业污染物排放标准》(GB 31572-2015) 规定的丙烯酸排放限值为 5 mg/L, 《生活饮用水卫生标准》(GB 5749-2006) 对丙烯酸限值要求为 0.5 mg/L, 推荐将标准曲线浓度点设定为 0、0.25 mg/L、0.50 mg/L、1.00 mg/L、2.50 mg/L、5.00 mg/L、10.0 mg/L、20.0 mg/L。分别准确移取 0 ml、0.25 ml、0.50 ml、1.00 ml、2.50 ml、5.00 ml、10.0 ml、20.0 ml 标准使用液置于 8 个 50.0 ml 容量瓶中, 用水定容至标线, 混匀, 配制成标准系列溶液。按浓度由低到高的顺序依次进样, 以丙烯酸的质量浓度为横坐标, 峰高 (或峰面积) 为纵坐标, 建立标准曲线。碳酸盐等度淋洗体系的标准系列浓度、保留时间、峰面积、回归方程和相关系数见表 22, 标准曲线图见图 54。氢氧根梯度淋洗体系的标准系列浓度、保留时间、峰面积、回归方程和相关系数见表 23, 标准曲线图见图 55。

根据 12 家验证实验室的验证结果, 最终确定的方法检出限为 0.08 mg/L、测定下限为 0.32 mg/L, 原曲线的最低点 0.25 mg/L 低于测定下限, 因此将标准曲线最低点调整为 0.50 mg/L, 并按照标准曲线最低可设置 6 个点的原则, 将曲线参考浓度点调整为 0 mg/L、0.50 mg/L、1.00 mg/L、5.00 mg/L、10.0 mg/L、20.0 mg/L 的丙烯酸标准系列, 并提示“可根据被测样品中丙烯酸的浓度水平确定合适的标准系列浓度范围。”

表 22 碳酸盐等度淋洗体系标准曲线

分析编号	1	2	3	4	5	6	7	8
丙烯酸浓度 (mg/L)	0	0.25	0.50	1.00	2.50	5.00	10.0	20.0
峰面积 ($\mu\text{S}\cdot\text{min}$)	—	0.0055	0.0110	0.0220	0.0781	0.1522	0.3080	0.6365
回归方程	$y = 0.0319x - 0.00481$							
相关系数	$r = 0.9998$							

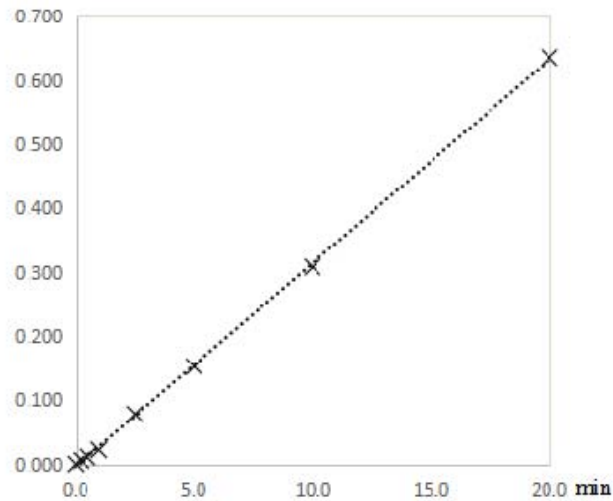


图 54 0~20.0 mg/L 丙烯酸的浓度与色谱图峰面积的关系（碳酸盐等度淋洗体系）

表 23 氢氧根梯度淋洗体系标准曲线

分析编号	1	2	3	4	5	6	7	8
丙烯酸浓度 (mg/L)	0	0.25	0.50	1.00	2.50	5.00	10.0	20.0
峰面积 (μS*min)	—	0.0289	0.0550	0.1030	0.3385	0.6828	1.3473	2.6717
回归方程	$y = 0.134x - 0.00549$							
相关系数	$r = 0.9998$							

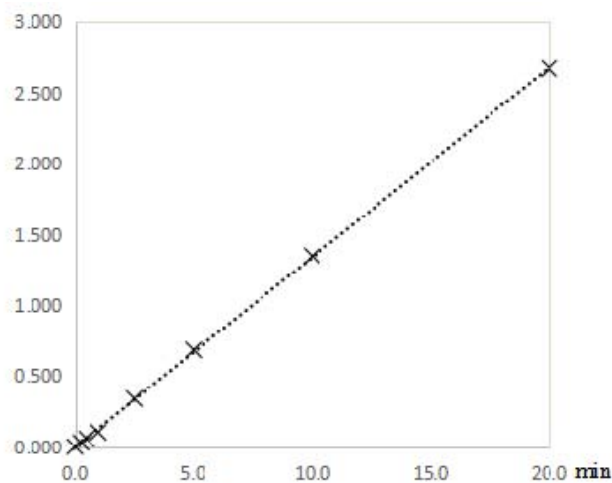


图 55 0~20.0 mg/L 丙烯酸的浓度与色谱图峰面积的关系（氢氧根梯度淋洗体系）

5.6.7 试样的制备和测定

清洁样品经水系针式微孔滤膜过滤器（5.4.5）或抽滤装置（5.4.6）过滤，弃去最初的2 ml 流出液后待测。

若样品中重金属及过渡金属、氯离子或硫酸根离子含量较高，干扰目标化合物测定时，

可使用离子净化柱（5.4.7）净化去除。先用注射器（5.4.4）抽取10 ml实验用水洗涤离子净化柱（5.4.7），控制流速在2 ml/min~4 ml/min，静置10 min以上。然后用注射器（5.4.4）吸取适量样品以2 ml/min~4 ml/min的速度通过净化柱，收集流出液，过滤后待测。

若样品中疏水性有机物含量较高，可用疏水性有机物净化柱（5.4.8）处理。先用注射器（5.4.4）抽取5 ml甲醇（5.3.5）洗涤疏水性有机物净化柱（5.4.8），控制流速在2 ml/min~4 ml/min，再用注射器（5.4.4）抽取10 ml实验用水以2 ml/min~4 ml/min的速度洗涤，静置10 min以上。用注射器（5.4.4）吸入适量样品以2 ml/min~4 ml/min的速度通过净化柱，收集流出液，过滤后待测。

注1：水样中浓度较高的重金属以及过渡金属、氯离子、硫酸根离子、疏水性有机物等会影响色谱分离效果并缩短色谱柱使用寿命，因此需去除。Na柱用于去除样品中的重金属和过渡金属，Ag柱和Ba柱分别用于降低样品中Cl⁻和SO₄²⁻的影响，C₁₈或同类净化柱用于去除疏水性有机物。

注2：使用前处理净化柱（5.4.7和5.4.8）过滤时，若阻力较大，可选用1 ml~2 ml小体积注射器，以减小阻力，控制过滤流速。

按照与标准曲线的建立（5.6.6）相同的色谱条件和步骤，将试样注入离子色谱仪测定，以保留时间定性，峰高（或峰面积）定量。若试样测定结果超出标准曲线范围，应稀释后重新测定，同时记录样品稀释倍数*D*。

5.6.8 空白试样的制备和测定

以实验用水代替样品，按照与试样的制备和测定（5.6.7）相同的色谱条件和步骤进行空白试样的制备和测定。

5.6.9 方法检出限和准确度

5.6.9.1 方法检出限和测定下限

根据《环境监测分析方法标准制订技术导则》（HJ 168-2020）附录A中有关方法检出限的规定，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，再按照样品分析的全部步骤进行测定。经过初步实验分析，发现氢氧根体系检出限比碳酸钠-碳酸氢钠体系低3倍左右，因此两种体系采用不同加标浓度进行空白加标试验。氢氧根梯度淋洗体系空白加标浓度为0.10 mg/L；碳酸盐等度淋洗体系空白加标浓度为0.30 mg/L。

按下列公式计算方法检出限，以4倍检出限作为方法测定下限，结果见表24~表25。

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

其中， $t_{(n-1,0.99)}$ 为置信度为99%、自由度为*n*-1时的*t*值；*n*为重复分析的样品数，连续分析7个样品，在99%的置信区间， $t(6,0.99) = 3.143$ ；*s*为7次平行测定的标准偏差。

表 24 碳酸盐等度淋洗体系检出限

平行样品编号		试 样	备注
测定结果 (mg/L)	1	0.280	
	2	0.321	

	3	0.312	
	4	0.279	
	5	0.274	
	6	0.279	
	7	0.299	
平均值 \bar{x}_i (mg/L)		0.292	
标准偏差 S_i		0.019	
t 值		3.143	
检出限 (mg/L)		0.06	
测定下限 (mg/L)		0.24	

表 25 氢氧根梯度淋洗体系检出限

平行样品编号		试 样	备注
测定结果 (mg/L)	1	0.111	
	2	0.112	
	3	0.115	
	4	0.112	
	5	0.128	
	6	0.110	
	7	0.113	
平均值 \bar{x}_i (mg/L)		0.114	
标准偏差 S_i		6.2×10^{-3}	
t 值		3.143	
检出限 (mg/L)		0.02	
测定下限 (mg/L)		0.08	

综合表24和表25中的测定结果可知，当进样体积为25 μl 时，丙烯酸的检出限为0.06 mg/L；测定下限为0.24 mg/L。

5.6.9.2 方法准确度

通过重复测定高、中、低浓度实际样品中丙烯酸的浓度，计算相对标准偏差来检验方法的精密度，通过实际样品加标测定来检验正确度。

表 26 碳酸盐等度淋洗体系准确度

样品类型		地下水		地表水		生活污水		石化废水	
		原样	加标样	原样	加标样	原样	加标样	原样	加标样
测定结果 (mg/L)	1	0.23	0.45	0.38	0.86	1.00	1.92	3.64	8.14
	2	0.22	0.47	0.40	0.80	0.95	1.87	3.67	8.36

	3	0.23	0.47	0.37	0.75	1.00	1.88	3.80	8.42
	4	0.23	0.49	0.40	0.76	0.92	1.88	3.76	8.27
	5	0.22	0.47	0.44	0.72	0.96	2.07	3.81	8.23
	6	0.22	0.46	0.40	0.74	0.97	1.92	3.72	8.24
平均值 \bar{x}_i (mg/L)		0.22	0.47	0.40	0.77	0.97	1.92	3.73	8.28
标准偏差 S_i (mg/L)		5.5×10^{-3}	0.013	0.024	0.051	0.031	0.075	0.069	0.101
相对标准偏差 RSD (%)		2.5	2.8	6.2	6.6	3.2	3.9	1.8	1.2
加标量 μ (mg/L)		0.25		0.40		1.00		4.00	
加标回收率 P (%)		100		92.5		95.0		114	

表 27 氢氧根梯度淋洗体系准确度

样品类型		地下水		地表水		生活污水		石化废水	
		原样	加标样	原样	加标样	原样	加标样	原样	加标样
测定结果 (mg/L)	1	0.29	0.57	0.37	0.77	1.15	2.20	4.14	7.95
	2	0.30	0.65	0.37	0.85	1.19	2.33	4.18	7.99
	3	0.31	0.62	0.40	0.71	1.22	2.31	4.20	8.22
	4	0.30	0.61	0.38	0.83	1.19	2.26	4.63	8.28
	5	0.29	0.61	0.38	0.73	1.21	2.27	4.18	8.06
	6	0.31	0.60	0.43	0.81	1.15	2.54	4.11	8.14
平均值 \bar{x}_i (mg/L)		0.30	0.61	0.39	0.79	1.18	2.32	4.24	8.11
标准偏差 S_i (mg/L)		8.9×10^{-3}	0.026	0.024	0.057	0.029	0.12	0.19	0.13
相对标准偏差 RSD (%)		3.0	4.3	6.0	7.2	2.5	5.2	4.5	1.6
加标量 μ (mg/L)		0.25		0.40		1.00		4.00	
加标回收率 P (%)		124		97.5		114		96.8	

表 28 用碳酸盐等度淋洗体系和氢氧根梯度淋洗体系测定同一样品的相对偏差

淋洗液体系		实际样品							
		地表水样品		地下水样品		生活污水样品		石化废水样品	
		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 (mg/L)	碳酸盐等度淋洗体系	0.22	0.47	0.40	0.77	0.97	1.92	3.73	8.28
	氢氧根梯度淋洗体系	0.30	0.61	0.39	0.79	1.18	2.32	4.24	8.11
相对偏差 (%)		15	13	1.3	1.3	9.8	9.5	6.4	1.1

由表26~表28可见，丙烯酸测定结果的相对标准偏差在1.2%~7.2%之间；加标回收率在92.5%~124%之间；用碳酸盐等度淋洗体系和氢氧根梯度淋洗体系测定同一样品的相对偏差在1.1%~15%之间。

5.7 结果计算

样品中丙烯酸的质量浓度按照下列公式进行计算：

$$\rho = \frac{h - h_0 - a}{b} \times D$$

式中： ρ ——样品中丙烯酸的质量浓度，mg/L；

h ——试样中丙烯酸的峰高（或峰面积）；

h_0 ——空白试样中丙烯酸的峰高（或峰面积）；

a ——回归方程的截距；

b ——回归方程的斜率，L/mg；

D ——样品稀释倍数。

测量结果小数点后保留位数与检出限一致，最多保留 3 位有效数字。

6 方法验证

6.1 方法验证方案

6.1.1 方法验证实验室、验证人员基本情况

编制组根据不同淋洗液体系组织 12 家有资质的实验室进行方法验证，各实验室均具备丙烯酸测定的仪器设备，仪器设备包含国产仪器，覆盖市场主流仪器品牌。组织其中 7 家实验室对碳酸盐等度淋洗体系进行验证，6 家实验室对氢氧根梯度淋洗体系进行验证；鉴于碳酸盐梯度淋洗已有应用，本次验证增加了碳酸盐梯度淋洗设备的验证，但由于其覆盖率较低，仅组织 3 家实验室进行了验证，验证实验室基本情况见表 29，验证人员基本情况见表 30。

表 29 验证实验室基本情况表

序号	验证单位	淋洗液体系	仪器信息		色谱柱信息	
1	广州京诚检测技术有限公司	碳酸盐等度淋洗	盛瀚 CIC-D120	国产	盛翰 SH-AC-4	国产
2	宁夏回族自治区生态环境监测中心	碳酸盐等度淋洗	戴安 ICS-1100	进口	戴安 AS22	进口
3	内蒙古自治区环境监测中心站	碳酸盐等度淋洗	万通 940	进口	万通 A Supp 17-250/4.0	进口
		碳酸盐梯度淋洗				
4	山东省生态环境监测中心	碳酸盐等度淋洗	戴安 ICS-900	进口	戴安 AS14	进口
5	甘肃省环境监测中心	碳酸盐等度淋洗	万通 940 Professional	进口	万通 A Supp17-250/4.0	进口
		碳酸盐梯度淋洗				
6	山东省青岛生态环境监测中心	碳酸盐等度淋洗	普仁 PIC-10	国产	昭和 Shodex52-4E	进口
7	江苏省环境监测中心	碳酸盐等度淋洗	万通 940	进口	万通 A Supp17-250/4.0	进口
		碳酸盐梯度淋洗				
		氢氧根梯度淋洗	戴安 Inergriion		戴安 AS11-HC	
8	生态环境部海河流域北海海域生态环境监督管理局生态环境监测与科学研究中心	氢氧根梯度淋洗	戴安 ICS-1100	进口	戴安 AS18	进口

序号	验证单位	淋洗液体系	仪器信息		色谱柱信息	
9	北京中海京诚检测技术有限公司	氢氧根梯度淋洗	戴安 ICS-6000	进口	戴安 AS11-HC	进口
10	四川省生态环境监测总站	氢氧根梯度淋洗	戴安 ICS-1100	进口	戴安 AS11-HC	进口
11	东利检测(广东)有限公司	氢氧根梯度淋洗	青岛盛瀚 CIC-D100	国产	盛瀚 SH-AC-11	国产
12	中国检验检疫科学研究院综合检测中心	氢氧根梯度淋洗	岛津 IC-16	进口	戴安 AS11-HC	进口

表 30 验证人员基本情况表

序号	验证单位	姓名	性别	年龄	职务或职称	所学专业	从事相关分析工作年限
1	广州京诚检测技术有限公司	吴济舟	男	39	工程师	环境科学	9
		赖晓丹	女	25	助理工程师	工业分析与质量检验	3
		韦苏洪	女	28	助理工程师	应用化学	5
2	宁夏回族自治区生态环境监测中心	金梓谦	女	34	工程师	环境工程	11
		贺晓燕	女	39	工程师	环境工程	17
		董亚萍	女	45	正高级工程师	物理教育	23
		何佳玉	女	29	技术员	环境工程	1
3	内蒙古自治区环境监测中心站	周兴军	男	41	高级工程师	环境科学	12
		朵莉娅	女	30	助理工程师	制药工程	6
4	山东省生态环境监测中心	朱晨	女	51	研究员	分析化学	30
		王梅	女	46	研究员	环境工程	21
		曹燕燕	女	37	高级工程师	环境工程	10
5	甘肃省环境监测中心	张国帧	男	35	高级工程师	应用化学	12
		刘亚梅	女	28	助理工程师	应用化学	3
6	山东省青岛生态环境监测中心	楚翠娟	女	40	工程师	环境工程	13
7	江苏省环境监测中心	严葵	女	39	高级工程师	环境工程	16
		李媛	女	41	高级工程师	环境工程	18
8	生态环境部海河流域北海海域生态环境监督管理局生态环境监测与科学研究中心	刘玉玮	女	27	助理工程师	材料化学	5
9	北京中海京诚检测技术有限公司	耿哲	男	29	检测员	地下水科学与工程	5
		朱丽青	女	29	检测员	材料化学	5
		赵妍	女	25	检测员	应用化学	2
		孙雨峰	男	29	检测员	工商管理	2
10	四川省生态环境监测总站	谢永洪	女	40	高级工程师	现代分离分析	12
		庞妍娇	女	28	助理工程师	分析化学	3

11	东利检测（广东）有限公司	林苑	女	30	工程师	生物技术	7
12	中国检验检疫科学研究院综合检测中心	刘畅	女	38	工程师	食品营养与检测生物科学	16
		孙珺	男	33	助理工程师	机械设计与制造	10
		杨占强	男	29	工程师	制药工程与技术	2
		姜菲菲	女	35	工程师	食品科学与工程	11

6.1.2 方法验证方案

6.1.2.1 方法检出限和测定下限

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。

6.1.2.2 方法准确度

（1）精密度验证

标准样品的测定：各验证实验室采用 0.25 mg/L、5.00 mg/L 和 18.0 mg/L 的 3 个不同浓度统一样品，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、相对标准偏差等参数。

实际样品的测定：各验证实验室采用本地区适用范围内非统一实际样品，样品类型包括地下水、地表水、生活污水和工业废水（注：工业废水实际样品不少于一种，且必须为有检出样品，优先选择石油化学工行业或合成树脂行业排放废水，本地区其他含有机酸废水的行业亦可），样品浓度范围应尽可能包含适用的生态环境质量标准、生态环境风险管控标准、污染物排放标准限值的浓度或含量（《生活饮用水卫生标准》（GB 5749-2006）附录 A 规定丙烯酸限值为 0.5 mg/L，《石油化学工业污染物排放标准》（GB 31571-2015）和《合成树脂工业污染物排放标准》（GB 31572-2015）中规定丙烯酸的排放限值均为 5 mg/L）。对于地下水、地表水、生活污水，一般难以获得有检出的实际样品，可采取实际样品基体加标进行验证，按表 31 中的加标量分别加标，得到加标浓度分别为 0.50 mg/L 的地下水样品、0.50 mg/L 的地表水样品、5.00 mg/L 的生活污水样品（每个样品的制备量不少于 500 ml）。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、相对标准偏差等参数。

表 31 验证样品情况表

溶液类型		浓度 1 (mg/L)	浓度 2 (mg/L)	浓度 3 (mg/L)	浓度 4 (mg/L)	浓度 5 (mg/L)
标准样品		0.25	5.00	18.0	/	/
实际样品	样品类型	地下水	地表水	生活污水	工业废水 1	工业废水 2
	原样	未检出	未检出	未检出	有检出	有检出
	加标量 (mg/L)	0.50	0.50	5.00	加标浓度为样品浓度的 0.5~3 倍	

(2) 正确度的验证

标准样品的测定：同精密度验证中的标准样品测定，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（工业废水加标浓度应控制在样品浓度的 0.5 倍~3 倍）。

6.2 方法验证过程及结论

6.2.1 方法验证工作的主要过程

2021 年 3~6 月邀请了 12 家具有相关分析仪器的实验室，分析人员利用本单位现有的仪器设备，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、仪器和设备及分析步骤符合方法相关要求。

6.2.2 方法验证数据统计

(1) 本课题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/T 6379.6-2009 标准进行，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。详细结果见附 1《方法验证报告》。

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

(1) 检出限

12 个验证实验室测定丙烯酸的方法检出限最大值分别为 0.08 mg/L（碳酸盐等度淋洗体系）、0.03 mg/L（碳酸盐梯度淋洗体系）、0.04 mg/L（氢氧根梯度淋洗体系）；测定下限分别为 0.32 mg/L（碳酸盐等度淋洗体系）、0.12 mg/L（碳酸盐梯度淋洗体系）、0.16 mg/L（氢氧根梯度淋洗体系）。根据最终检出限取各验证实验室最大值的的规定，本标准拟规定当进样体积为 25 μ l 时，丙烯酸的方法检出限为 0.08mg/L，测定下限为 0.32 mg/L。

(2) 精密度

12 个实验室分别对丙烯酸浓度为 0.25 mg/L、5.00 mg/L 和 18.0 mg/L 的统一标准样品进

行了6次重复测定:实验室内相对标准偏差范围分别为0%~10%,0.16%~2.7%,0%~6.6%;实验室间相对标准偏差分别为6.2%,3.8%,3.3%;重复性限分别为0.03 mg/L,0.13 mg/L,0.83 mg/L;再现性限分别为0.05 mg/L,0.54 mg/L,1.85 mg/L。

12个实验室对丙烯酸加标浓度分别为0.50 mg/L、0.50 mg/L和5.00 mg/L的地下水样品、地表水样品、生活污水样品以及平均测定浓度范围为0.17 mg/L~9.70 mg/L的工业废水样品进行了6次重复测定:实验室内相对标准偏差范围分别为0.84%~18%,0%~12%,0.10%~5.9%,0%~7.0%。

不同淋洗液体系方法精密度结果详见表32。

表32 方法精密度

淋洗液类型	样品类型	浓度(mg/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(mg/L)	再现性限(mg/L)
碳酸盐等度淋洗体系	标准样品	0.25	1.6~10	6.4	0.04	0.06
		5.00	1.2~2.6	4.9	0.27	0.71
		18.0	0~6.6	4.3	1.25	2.46
	地下水加标	0.50	1.1~18	/	/	/
	地表水加标	0.50	0.82~12	/	/	/
	生活污水加标	5.00	0.18~5.0	/	/	/
	工业废水	0.19~5.21	0.10~7.0	/	/	/
碳酸盐梯度淋洗体系	标准样品	0.25	2.1~9.5	8.8	0.04	0.07
		5.00	1.0~2.7	1.9	0.24	0.34
		18.0	0.28~0.54	2.0	0.23	1.03
	地下水加标	0.50	0.84~2.6	/	/	/
	地表水加标	0.50	1.2~3.1	/	/	/
	生活污水加标	5.00	0.18~5.9	/	/	/
	工业废水	0.17~5.04	0~3.1	/	/	/
氢氧根梯度淋洗体系	标准样品	0.25	0~3.4	6.2	0.01	0.04
		5.00	0.16~0.80	1.9	0.05	0.28
		18.0	0~0.91	2.8	0.21	1.43
	地下水加标	0.50	0.84~3.1	/	/	/
	地表水加标	0.50	0~1.7	/	/	/
	生活污水加标	5.00	0.10~0.95	/	/	/
	工业废水	0.40~9.70	0~4.3	/	/	/

(3) 正确度

12个实验室分别对丙烯酸浓度为0.25 mg/L、5.00 mg/L和18.0 mg/L的统一标准样品进行了6次重复测定:相对误差分别为-12%~8.0%, -8.6%~5.4%, -7.8%~6.7%;相对误差最终值分别为-2.2%±12%, 0.088%±7.6%, 0.17%±6.6%。

12个实验室对丙烯酸加标浓度分别为0.50 mg/L、0.50 mg/L和5.00 mg/L的地下水样品、地表水样品、生活污水样品以及平均测定浓度范围为0.17 mg/L~9.70 mg/L,加标浓度范围

为 0.25 mg/L~10.0 mg/L 的工业废水样品进行了 6 次重复测定：加标回收率范围分别为 86.0%~112%，84.0%~118%，88.4%~111%，82.0%~115%。

不同淋洗液体系方法正确度结果详见表 33 和表 34。

表 33 方法正确度（标准样品）

体系	浓度 (mg/L)	相对误差 (%)	相对误差最终值 (%)
碳酸盐等度淋洗体系	0.25	-12~4.0	-1.7±13
	5.00	-8.6~5.4	-1.1±9.6
	18.0	-7.8~6.7	-0.16±8.6
碳酸盐梯度淋洗体系	0.25	-12~4.0	-2.7±17
	5.00	-3.2~0.40	-1.7±3.8
	18.0	-0.56~3.3	1.6±4.0
氢氧根梯度淋洗体系	0.25	-8.0~8.0	-2.7±12
	5.00	-1.0~4.4	2.4±4.0
	18.0	-3.3~3.9	-0.19±5.6

表 34 方法正确度（实际样品）

体系	样品类型	原始浓度 (mg/L)	加标浓度 (mg/L)	加标回收率 (%)
碳酸盐等度淋洗体系	地下水加标	ND	0.50	92.0~112
	地表水加标	ND	0.50	88.0~118
	生活污水加标	ND	5.00	88.4~111
	工业废水	0.19~5.21	0.25~6.00	82.0~114
碳酸盐梯度淋洗体系	地下水加标	ND	0.50	86.0~100
	地表水加标	ND	0.50	84.0~100
	生活污水加标	ND	5.00	91.2~99.0
	工业废水	0.17~5.04	0.25~5.00	90.0~104
氢氧根梯度淋洗体系	地下水加标	ND	0.50	86.0~106
	地表水加标	ND	0.50	84.0~112
	生活污水加标	ND	5.00	89.8~109
	工业废水	0.40~9.70	0.40~10.0	82.9~115

注：“ND”代表样品中丙烯酸含量低于方法检出限。

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

12 个实验室的实验室空白测定结果均低于方法检出限，因此本标准拟规定空白试样测定结果应低于方法检出限，每 20 个或每批次样品（少于 20 个），应至少分析一个空白试样。

（2）标准曲线

12 个实验室建立的标准曲线的线性相关系数均 ≥ 0.999 ，因此本标准拟规定标准曲线线性相关系数应 ≥ 0.999 ，应至少包含 6 个浓度点（含零浓度点）。

12 个实验室标准中间浓度点测定的相对误差范围为 $-8.6\% \sim 5.4\%$ ，因此本标准拟规定每 20 个或每批次样品（少于 20 个）应至少分析一个标准曲线中间点浓度的标准溶液，其测定结果与标准曲线该点浓度的相对误差在 $\pm 10\%$ 以内，否则应重新建立标准曲线。

（3）准确度

12 个实验室实验室内平行样测定的相对偏差范围为 $0\% \sim 15\%$ ，因此本标准拟规定每 20 个或每批次样品（少于 20 个）至少测定一个平行样，平行样测定结果的相对偏差在 $\pm 20\%$ 以内。

12 个实验室测定的实际样品加标回收率范围为 $82.0\% \sim 118\%$ ，因此本标准拟规定每 20 个或每批次样品（少于 20 个）至少测定一个基体加标样，加标回收率应控制在 $80\% \sim 120\%$ 之间。或至少测定一个有证标准物质，测定值应在其给出的不确定度范围内。

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 与开题报告的差异说明

根据检出限方法验证结果，考虑到原标准曲线最低点浓度偏低，重新调整了曲线浓度设置（见 5.6.6）。验证单位由开题时的 9 家增加至 12 家，以保证尽可能多的实验室使用不同品牌仪器设备参与方法性能指标的验证，确保方法准确可靠、适用性强，其中氢氧根体系和碳酸盐等度淋洗体系分别有不少于 6 家实验室进行了验证，碳酸盐梯度淋洗体系有 3 家实验室进行了验证（见 6.1）。

8 参考文献

- [1] 曾芳, 陈泽宏, 蔡云梅等. 废气中丙烯酸测定方法对比研究[J]. 山东工业技术, 2015, (16): 286,294.
- [2] Liu Y , Liu C , Yang G , et al. Biogeochemistry of dimethylsulfoniopropionate, dimethylsulfide and acrylic acid in the Yellow Sea and the Bohai Sea during autumn[J]. Environmental Chemistry, 2015, 2(5): 11-15.
- [3] 刘月. 中国近海各海域丙烯酸的分布及其影响因素的研究[D]. 青岛: 中国海洋大学, 2015.
- [4] 陆益民, 贺铁山等. 乳酸催化制备丙烯酸反应液中乳酸和丙烯酸含量的联合测定[J]. 化学工程师, 2009, 23(6): 54-55,70.

- [5] Brown, L. High-performance liquid chromatographic determination of acrylic acid monomer in natural and polluted aqueous environments and polyacrylates[J]. *The Analyst*, 1979,104(1245):1165.
- [6] 吴泽学. 气相色谱法分析丙烯腈反应器流出物中丙烯腈、乙腈、丙烯醛、丙烯酸[J]. *安徽化工*, 2019, 45(2): 122-124, 126.
- [7] Vairavamurthy A ,Andreae M O , Brooks J M . Determination of acrylic acid in aqueous samples by electron capture gas chromatography after extraction with tri-n-octylphosphine oxide and derivatization with pentafluorobenzyl bromide[J]. *Analytical Chemistry*, 1986, 58(13): 2684-2687.
- [8] 成启刚, 袁海英, 周柳茵等. HPLC 测定高吸水性树脂中残余丙烯酸的含量[J]. *化学工程师*, 2007,137(2): 40-41.
- [9] Casella I G ,Pierri M , Contursi M . Determination of acrylamide and acrylic acid by isocratic liquid chromatography with pulsed electrochemical detection[J]. *Journal of Chromatography A*, 2006, 1107(1-2): 198-203.
- [10] S.S. Cutié. Separation and characterization of acrylic acid oligomers by nuclear magnetic resonance spectroscopy and thermospray ion-exchange liquid chromatography-mass spectrometry[J]. *Journal of Chromatography A*, 2016, 408(01): 349-355.
- [11] 王华, 张爱平. HPLC 测定高吸水性树脂中残余丙烯酸的含量, 2006, 22(4): 461-463.
- [12] Zhi Yi Lee,Sara da S. Raghav an, et al. Rapid and sensitive detection of acrylic acid using a novel fluorescence assay[J]. *RSC Advances*, 2014, (4): 60216-60220.
- [13] 陈霞, 栾建平. 离子色谱法测定饮用水中 6 种有机酸[J]. *理化检验: 化学分册*, 2015, 51(9):1336-1338.
- [14] 杨璟爱,关玉春,韩少强,等. 电导抑制-梯度淋洗离子色谱法测定化工废液中 4 种有机酸[J]. *中国测试*,2021,47(8):71-76.
- [15] Vairavamurthy A,Andreae M O, Brooks J M. Determination of acrylic acid in aqueous samples by electron capture gas chromatography after extraction with tri-n-octylphosphine oxide and derivatization with pentafluorobenzyl bromide[J]. *Analytical Chemistry*, 1986, 58(13): 2684-2687.
- [16] 王华, 谭亚南, 韩伟等. 色谱法测定丙烷氧化制丙烯酸液相组分含量[J]. *四川化工*, 2018, 21(5): 36-38.
- [17] 张丽芬, 程振平, 路建美. HPLC 测定高吸水性树脂中残留丙烯酸含量[J]. *胶体与聚合物*, 2001, 19(2): 40-41.
- [18] 马丽娜. HPLC 法测定无盐咪唑啉中丙烯酸含量[J]. *日用化学品科学*, 2016,39(7): 34-36.
- [19] 石海宁, 王辉, 陶丽芝等. 阴离子交换离子色谱法测定乳酸催化制备的丙烯酸[J]. *色谱*, 2010, 28(6): 628-631.
- [20] 余家胜, 贺婕, 钟乃飞等. 离子色谱法同时测定纺织业退浆料中的丙烯酸和对苯二甲酸[J]. *浙江大学学报(理学版)*, 2015, 42(3): 325-329.

- [21] 范志庆, 宋玉栋, 周岳溪. 离子色谱法测定丙烯酸丁酯生产废水中丙烯酸和对甲基苯磺酸[J]. 中国环境监测, 2010, 26(3):26-29.
- [22] 施超欧, 栾绍嵘, 吴翔. 离子色谱法测定丙烯酸废液中丙烯酸和甲基磺酸的含量[J]. 分析仪器, 2003,(4): 34-36.
- [23] 黄桂荣, 刁小冬. 离子色谱法测定废气中的丙烯酸[J]. 环境监测管理与技术, 2012,24(5): 61-63.
- [24] 于海英. 离子色谱法测定化妆品中丙烯酸单体残留量[J]. 卫生研究, 2014,43(4): 624-626.
- [25] Sverdrup L E , Kllqvist T , Kelley A E , et al. Comparative toxicity of acrylic acid to marine and freshwater microalgae and the significance for environmental effects assessments[J]. Chemosphere, 2001, 45(4-5): 653-658.
- [26] 牟世芬, 朱岩, 刘克纳. 离子色谱方法及应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2018 年: 16-49, 117.
- [27] 王琰, 王明娟, 姚尚辰. 电化学检测器及其在中美欧药典中的应用与展望[J]. 中国抗生素, 2012, 37(11): 801-805.
- [28] 徐溢, 熊开生, 兰宇卫. 微型全分析系统中的电化学检测方法[J]. 分析测试学报, 2004, 23(3): 123-127.
- [29] 刘霞, 袁帅, 李军. 电导检测器离子色谱法测氰根的应用[J]. 仪器仪表学报, 2011, 32(4): 898-902.
- [30] 刘克纳, 牟世芬, 柴成文. 离子色谱法测定微量碘的检测器应用研究[J]. 理化检验, 2001, 37(8): 337-338,342.
- [31] 王勇, 闫秋成, 朱莉萍. 离子色谱/积分脉冲安培检测法测定淀粉糖中糖组分[J]. 分析测试学报, 2012, 31(21): 238-241.
- [32] 鲁蕴甜. 离子色谱技术在环境监测中的应用探讨[J]. 重庆工商大学学报, 2013, 30(5): 81-85,101.
- [33] 王照丽. 流动注射分光光度法及低压离子色谱法测定金属元素的方法研究[D]. 四川: 四川大学, 2005.
- [34] 孔祥成. 高硫酸盐高 COD 废水的厌氧处理技术[D]. 苏州: 苏州科技学院, 2010.

附 1

方法验证报告

方法名称： 水质 丙烯酸的测定 离子色谱法

项目主编单位： 天津市生态环境监测中心

验证单位： 广州京诚检测技术有限公司、宁夏回族自治区生态环境监测中心、内蒙古自治区环境监测总站、山东省生态环境监测中心、甘肃省环境监测中心站、山东省青岛生态环境监测中心、江苏省环境监测中心、生态环境部海河流域北海海域生态环境监督管理局生态环境监测与科学研究中心、北京中海京诚检测技术有限公司、四川省生态环境监测总站、东利检测（广东）有限公司、中国检验检疫科学研究院综合检测中心

项目负责人及职称： 关玉春 正高级工程师

通讯地址： 天津市南开区复康路 19 号 电话： 022-87671670

报告编写人及职称： 陈晨 助理工程师

报告日期： 2021 年 07 月 20 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 12 家有资质的实验室进行验证。其中实验室 1 为广州京诚检测技术有限公司、2 为宁夏回族自治区生态环境监测中心、3 为内蒙古自治区环境监测总站、4 为山东省生态环境监测中心、5 为甘肃省环境监测中心站、6 为山东省青岛生态环境监测中心、7 为江苏省环境监测中心、8 为生态环境部海河流域北海海域生态环境监督管理局生态环境监测与科学研究中心、9 为北京中海京诚检测技术有限公司、10 为四川省生态环境监测总站、11 为东利检测（广东）有限公司、12 为中国检验检疫科学研究院综合检测中心。

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

验证单位	姓名	性别	年龄	职务或职称	所学专业	从事相关分析工作年限
1	吴济舟	男	39	工程师	环境科学	9
	赖晓丹	女	25	助理工程师	工业分析与质量检验	3
	韦苏洪	女	28	助理工程师	应用化学	5
2	金梓谦	女	34	工程师	环境工程	11
	贺晓燕	女	39	工程师	环境工程	17
	董亚萍	女	45	正高级工程师	物理教育	23
	何佳玉	女	29	技术员	环境工程	1
3	周兴军	男	41	高级工程师	环境科学	12
	朵莉娅	女	30	助理工程师	制药工程	6
4	朱晨	女	51	研究员	分析化学	30
	王梅	女	46	研究员	环境工程	21
	曹燕燕	女	37	高级工程师	环境工程	10
5	张国帧	男	35	高级工程师	应用化学	12
	刘亚梅	女	28	助理工程师	应用化学	3
6	楚翠娟	女	40	工程师	环境工程	13
7	严葵	女	39	高级工程师	环境工程	16
	李媛	女	41	高级工程师	环境工程	18
8	刘玉玮	女	27	助理工程师	材料化学	5
9	耿哲	男	29	检测员	地下水科学与工程	5
	朱丽青	女	29	检测员	材料化学	5
	赵妍	女	25	检测员	应用化学	2
	孙雨峰	男	29	检测员	工商管理	2
10	谢永洪	女	40	高级工程师	现代分离分析	12
	庞妍娇	女	28	助理工程师	分析化学	3
11	林苑	女	30	工程师	生物技术	7
12	刘畅	女	38	工程师	食品营养与检测生物科学	16
	孙珺	男	33	助理工程师	机械设计与制造	10
	杨占强	男	29	工程师	制药工程与技术	2
	姜菲菲	女	35	工程师	食品科学与工程	11

表 A. 1-1-2 使用仪器情况登记表

验证单位	仪器名称	仪器厂家	规格型号	仪器出厂编号	性能状况(计量/校准状态、量程、灵敏度等)	色谱柱厂家	色谱柱型号	淋洗液体系	备注
1	离子色谱仪	盛瀚	CIC-D120	D1218S185	良好	盛瀚	SH-AC-4	碳酸盐等度淋洗	
2	离子色谱仪	戴安	ICS-1100	BJ201203-61-IC	良好	戴安	AS22	碳酸盐等度淋洗	
3	离子色谱仪	万通	940	1940000005126	良好	万通	A Supp 17-250/4.0	碳酸盐等度淋洗	
		万通	940	1940000025109	良好	万通	A Supp 17 250/4.0	碳酸盐梯度淋洗	
4	离子色谱仪	戴安	ICS-900	7585679	良好	戴安	AS14	碳酸盐等度淋洗	
5	离子色谱仪	万通	940 Professional	1940000025109	良好	万通	A Supp 17 250/4.0	碳酸盐等度淋洗	
		万通	940 Professional	1940000025109	良好	万通	A Supp 17 250/4.0	碳酸盐梯度淋洗	
6	离子色谱仪	普仁	PIC-10	1102126	良好	昭和	Shodex52-4E	碳酸盐等度淋洗	
7	离子色谱仪	万通	940	26106	良好	万通	A Supp7-250/4.0	碳酸盐等度淋洗	
		万通	940	26106	良好	万通	A Supp17-250/4.0	碳酸盐梯度淋洗	
		戴安	Inergion	19080677	良好	戴安	AS-11HC	氢氧根梯度淋洗	
8	离子色谱仪	戴安	ICS-1100	13071974	良好	戴安	AS18	氢氧根梯度淋洗	
9	离子色谱仪	戴安	ICS-6000	20093096	良好	戴安	AS11-HC	氢氧根梯度淋洗	
10	离子色谱仪	戴安	ICS-1100	10120174	良好	戴安	AS11-HC	氢氧根梯度淋洗	
11	离子色谱仪	盛瀚	CIC-D100	1020S195	良好	盛瀚	SH-AC-11	氢氧根梯度淋洗	
12	离子色谱仪	岛津	IC-16	L228-5730002	良好	戴安	AS11-HC	氢氧根梯度淋洗	

表 A. 1-1-3 使用试剂及溶剂登记表

验证单位	名称	生产厂家、规格	纯化处理方法	备注
1	丙烯酸	编制组提供、1000mg/L	无	
	氢氧化钠	天津市光复科技发展有限公司、500g/优级纯	无	
	碳酸钠	天津市光复科技发展有限公司、500g/优级纯	无	
	碳酸氢钠	天津市光复科技发展有限公司、500g/优级纯	无	
	甲醇	上海星可高纯溶剂有限公司、4L/HPLC 级	无	
2	丙烯酸	编制组提供、1000mg/L	无	
	碳酸钠	天津市科密欧化学试剂有限公司、500g/优级纯	无	

	碳酸氢钠	天津市科密欧化学试剂有限公司, 500g/优级纯	无	
3	丙烯酸	编制组提供、1000mg/L	无	
	碳酸钠	国药集团化学试剂有限公司、500g/分析纯	无	
	碳酸氢钠	国药集团化学试剂有限公司、500g/分析纯	无	
	甲醇	百灵威科技有限公司、4L/HPLC 级	无	
4	丙烯酸	编制组提供、1000mg/L	无	
	碳酸钠	天津市化学试剂研究所、100g/工作基准试剂	无	
	碳酸氢钠	天津市科密欧化学试剂开发中心、100g/色谱纯	无	
	甲醇	默克、4L/色谱纯	无	
5	丙烯酸	编制组提供、1000mg/L	无	
	碳酸钠	天津市光复科技发展有限公司、500g/优级纯	无	
	碳酸氢钠	天津市光复科技发展有限公司、500g/优级纯	无	
6	丙烯酸	编制组提供、1000mg/L	无	
	碳酸钠	天津市光复科技发展有限公司、100g/优级纯	无	
	甲醇	迪玛科技、4L/色谱纯	无	
7	丙烯酸	编制组提供、1000mg/L	无	
	碳酸钠	阿拉丁、500g/优级纯	无	
	碳酸氢钠	阿拉丁、500g/优级纯	无	
8	丙烯酸	编制组提供、1000mg/L	无	
9	丙烯酸	编制组提供、1000mg/L	无	
10	丙烯酸	编制组提供、1000mg/L	无	
11	丙烯酸	编制组提供、1000mg/L	无	
12	丙烯酸	编制组提供、1000mg/L	无	
	氢氧化钾	阿拉丁, 50%电子级水溶液	无	

A. 1. 2 标准曲线

表 A. 1-2-1 标准曲线测试数据表 (碳酸盐等度淋洗体系)

验证单位: 1 测试日期: 2021.04.26

分析编号	1	2	3	4	5	6
浓度 (mg/L)	0.00	0.25	1.00	5.00	10.0	20.0
☑峰面积 (μS*min)	0	8484	48452	231081	483388	955211
□峰高 (μS)						
标准曲线	$y=4.79 \times 10^4 x - 1.72 \times 10^3$, $r=0.9999$					

表 A. 1-2-2 标准曲线测试数据表 (碳酸盐等度淋洗体系)

验证单位: 2 测试日期: 2021.04.01-04.16

分析编号	1	2	3	4	5	6
浓度 (mg/L)	0.00	0.25	1.00	5.00	10.0	20.0
☑峰面积 (μS*min)	0	0.0096	0.0344	0.1979	0.4020	0.8021
□峰高 (μS)						

标准曲线	$y=0.0403x-0.00204, r=0.9999$
------	-------------------------------

表 A. 1-2-3 标准曲线测试数据表（碳酸盐等度淋洗体系）

验证单位： 3 测试日期： 2021.05

分析编号	1	2	3	4	5	6
浓度 (mg/L)	0.00	0.25	1.00	5.00	10.0	20.0
<input checked="" type="checkbox"/> 峰面积 ($\mu\text{S}\cdot\text{min}$) <input type="checkbox"/> 峰高 (μS)	0	0.014	0.068	0.392	0.824	1.640
标准曲线	$y=0.0825x-0.00856, r=0.9999$					

表 A. 1-2-4 标准曲线测试数据表（碳酸盐等度淋洗体系）

验证单位： 4 测试日期： 2021.04.06~04.07

分析编号	1	2	3	4	5	6	7
浓度 (mg/L)	0	0.25	0.50	1.00	5.00	10.0	20.0
<input checked="" type="checkbox"/> 峰面积 ($\mu\text{S}\cdot\text{min}$) <input type="checkbox"/> 峰高 (μS)	0	0.0084	0.0149	0.0334	0.1610	0.3210	0.6347
标准曲线	$y=0.0318x+0.000832, r=0.9999$						

表 A. 1-2-5 标准曲线测试数据表（碳酸盐等度淋洗体系）

验证单位： 5 测试日期： 2021.04.17

分析编号	1	2	3	4	5	6
浓度 (mg/L)	0	0.25	1.00	5.00	10.0	20.0
<input checked="" type="checkbox"/> 峰面积 ($\mu\text{S}\cdot\text{min}$) <input type="checkbox"/> 峰高 (μS)	0	0.025	0.107	0.636	1.282	2.386
标准曲线	$y=0.121x+0.0107, r=0.9992$					

表 A. 1-2-6 标准曲线测试数据表（碳酸盐等度淋洗体系）

验证单位： 6 测试日期： 2021.04.15

分析编号	1	2	3	4	5	6
浓度 (mg/L)	0.00	0.25	0.5	1.0	1.5	2.0
<input checked="" type="checkbox"/> 峰面积 ($\mu\text{S}\cdot\text{min}$) <input type="checkbox"/> 峰高 (μS)	0	1858	5299	10667	16063	21737
标准曲线	$y=1.10\times 10^4x-361, r=0.9993$					

表 A. 1-2-7 标准曲线测试数据表（碳酸盐等度淋洗体系）

验证单位： 7 测试日期： 2021.05.25

分析编号	1	2	3	4	5	6
浓度 (mg/L)	0.00	0.25	1.00	5.00	10.0	20.0
<input checked="" type="checkbox"/> 峰面积 ($\mu\text{S}\cdot\text{min}$) <input type="checkbox"/> 峰高 (μS)	0	0.0435	0.1902	0.9589	1.8374	3.5029
标准曲线	$y=0.176x+0.0271, r=0.9995$					

表 A. 1-2-8 标准曲线测试数据表（碳酸盐梯度淋洗体系）

验证单位： 3 测试日期： 2021.05

分析编号	1	2	3	4	5	6
浓度 (mg/L)	0.00	0.25	1.00	5.00	10.0	20.0
<input checked="" type="checkbox"/> 峰面积 (μS*min) <input type="checkbox"/> 峰高 (μS)	0	0.013	0.044	0.372	0.792	1.611
标准曲线	y=0.0812x -0.0187, r=0.9997					

表 A. 1-2-9 标准曲线测试数据表（碳酸盐梯度淋洗体系）

验证单位： 5 测试日期： 2021.04.14

分析编号	1	2	3	4	5	6
浓度 (mg/L)	0.00	0.25	1.00	5.00	10.0	20.0
<input checked="" type="checkbox"/> 峰面积 (μS*min) <input type="checkbox"/> 峰高 (μS)	0	0.009	0.054	0.348	0.760	1.598
标准曲线	y=0.0802x -0.0231, r=0.9994					

表 A. 1-2-10 标准曲线测试数据表（碳酸盐梯度淋洗体系）

验证单位： 7 测试日期： 2021.05.20

分析编号	1	2	3	4	5	6
浓度 (mg/L)	0.00	0.25	1.00	5.00	10.0	20.0
<input checked="" type="checkbox"/> 峰面积 (μS*min) <input type="checkbox"/> 峰高 (μS)	0	0.0263	0.1158	0.6771	1.3721	2.6991
标准曲线	y=0.136x-0.00474, r=0.9999					

表 A. 1-2-11 标准曲线测试数据表（氢氧根梯度淋洗体系）

验证单位： 7 测试日期： 2021.05.18

分析编号	1	2	3	4	5	6
浓度 (mg/L)	0.00	0.25	1.00	5.00	10.0	20.0
<input checked="" type="checkbox"/> 峰面积 (μS*min) <input type="checkbox"/> 峰高 (μS)	0	0.0239	0.1119	0.5731	1.0978	2.1275
标准曲线	y=0.107x+0.0115, r=0.9997					

表 A. 1-2-12 标准曲线测试数据表（氢氧根梯度淋洗体系）

验证单位： 8 测试日期： 2021.03.31

分析编号	1	2	3	4	5	6
浓度 (mg/L)	0.00	0.25	1.00	5.00	10.0	20.0
<input checked="" type="checkbox"/> 峰面积 (μS*min) <input type="checkbox"/> 峰高 (μS)	0	0.0308	0.1230	0.6643	1.3231	2.5824
标准曲线	y=0.130x+0.00429, r=0.9998					

表 A. 1-2-13 标准曲线测试数据表（氢氧根梯度淋洗体系）

验证单位： 9 测试日期： 2021.04.12

分析编号	1	2	3	4	5	6
浓度 (mg/L)	0.00	0.25	1.00	5.00	10.00	20.0
<input checked="" type="checkbox"/> 峰面积 ($\mu\text{S}\cdot\text{min}$) <input type="checkbox"/> 峰高 (μS)	0	0.0250	0.1005	0.4941	0.9412	1.9120
标准曲线	$y=0.0953x+0.00331, r=0.9999$					

表 A. 1-2-14 标准曲线测试数据表（氢氧根梯度淋洗体系）

验证单位： 10 测试日期： 2021.03.16

分析编号	1	2	3	4	5	6
浓度 (mg/L)	0.00	0.25	1.00	5.00	10.0	20.0
<input checked="" type="checkbox"/> 峰面积 ($\mu\text{S}\cdot\text{min}$) <input type="checkbox"/> 峰高 (μS)	0	0.0213	0.0891	0.4307	0.8541	1.6498
标准曲线	$y=0.0827x+0.00796, r=0.9998$					

表 A. 1-2-15 标准曲线测试数据表（氢氧根梯度淋洗体系）

验证单位： 11 测试日期： 2021.03.16

分析编号	1	2	3	4	5	6
浓度 (mg/L)	0.00	0.25	1.00	5.00	10.0	20.0
<input checked="" type="checkbox"/> 峰面积 ($\mu\text{S}\cdot\text{min}$) <input type="checkbox"/> 峰高 (μS)	0	1883969	8147570	40916950	77770541	163604506
标准曲线	$y=8.13 \times 10^6x-4.09 \times 10^5, r=0.9996$					

表 A. 1-2-16 标准曲线测试数据表（氢氧根梯度淋洗体系）

验证单位： 12 测试日期： 2021.04.14

分析编号	1	2	3	4	5	6
浓度 (mg/L)	0.00	0.25	1.00	5.00	10.0	20.0
<input checked="" type="checkbox"/> 峰面积 ($\mu\text{S}\cdot\text{min}$) <input type="checkbox"/> 峰高 (μS)	0	1076	5086	30235	59995	122794
标准曲线	$y=6.15 \times 10^3 x-620, r=0.9999$					

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、测定下限数据表（碳酸盐等度淋洗体系）

验证单位： 1 测试日期： 2021.04.27

平行样品编号	试 样	备注

测定结果 (mg/L)	1	0.253	
	2	0.264	
	3	0.226	
	4	0.243	
	5	0.232	
	6	0.237	
	7	0.236	
平均值 \bar{x}_i (mg/L)		0.242	
标准偏差 S_i		0.013	
t 值		3.143	
检出限 (mg/L)		0.05	
测定下限 (mg/L)		0.20	

表 A. 1-3-2 方法检出限、测定下限数据表（碳酸盐等度淋洗体系）

验证单位： 2 测试日期： 2021.04.01-04.16

平行样品编号	试 样	备注	
测定结果 (mg/L)	1	0.266	
	2	0.253	
	3	0.275	
	4	0.271	
	5	0.305	
	6	0.270	
	7	0.252	
平均值 \bar{x}_i (mg/L)		0.270	
标准偏差 S_i		0.018	
t 值		3.143	
检出限 (mg/L)		0.06	
测定下限 (mg/L)		0.24	

表 A. 1-3-3 方法检出限、测定下限数据表（碳酸盐等度淋洗体系）

验证单位： 3 测试日期： 2021.05

平行样品编号	试 样	备注	
测定结果 (mg/L)	1	0.211	
	2	0.223	
	3	0.223	
	4	0.260	
	5	0.223	
	6	0.272	
	7	0.260	
平均值 \bar{x}_i (mg/L)		0.239	
标准偏差 S_i		0.024	
t 值		3.143	

检出限 (mg/L)	0.08	
测定下限 (mg/L)	0.32	

表 A. 1-3-4 方法检出限、测定下限数据表 (碳酸盐等度淋洗体系)

验证单位: 4 测试日期: 2021.04.07

平行样品编号		试 样	备注
测定结果 (mg/L)	1	0.196	
	2	0.198	
	3	0.208	
	4	0.178	
	5	0.167	
	6	0.166	
	7	0.201	
平均值 \bar{x}_i (mg/L)		0.188	
标准偏差 S_i		0.017	
t 值		3.143	
检出限 (mg/L)		0.06	
测定下限 (mg/L)		0.24	

表 A. 1-3-5 方法检出限、测定下限数据表 (碳酸盐等度淋洗体系)

验证单位: 5 测试日期: 2021.05.12

平行样品编号		试 样	备注
测定结果 (mg/L)	1	0.282	/
	2	0.277	/
	3	0.261	/
	4	0.245	/
	5	0.264	/
	6	0.276	/
	7	0.273	/
平均值 \bar{x}_i (mg/L)		0.268	/
标准偏差 S_i		0.013	/
t 值		3.143	/
检出限 (mg/L)		0.05	/
测定下限 (mg/L)		0.20	/

表 A. 1-3-6 方法检出限、测定下限数据表 (碳酸盐等度淋洗体系)

验证单位: 6 测试日期: 2021.04.15

平行样品编号		试 样	备注
测定结果 (mg/L)	1	0.244	
	2	0.280	

	3	0.271	
	4	0.281	
	5	0.277	
	6	0.231	
	7	0.252	
平均值 \bar{x}_i (mg/L)		0.262	
标准偏差 S_i		0.020	
t 值		3.143	
检出限 (mg/L)		0.07	
测定下限 (mg/L)		0.28	

表 A. 1-3-7 方法检出限、测定下限数据表（碳酸盐等度淋洗体系）

验证单位： 7 测试日期： 2021.05.27

平行样品编号		试 样	备注
测定结果 (mg/L)	1	0.226	
	2	0.212	
	3	0.214	
	4	0.243	
	5	0.245	
	6	0.249	
	7	0.247	
平均值 \bar{x}_i (mg/L)		0.234	
标准偏差 S_i		0.016	
t 值		3.143	
检出限 (mg/L)		0.06	
测定下限 (mg/L)		0.24	

表 A. 1-3-8 方法检出限、测定下限数据表（碳酸盐梯度淋洗体系）

验证单位： 3 测试日期： 2021.05

平行样品编号		试 样	备注
测定结果 (mg/L)	1	0.100	
	2	0.100	
	3	0.100	
	4	0.100	
	5	0.100	
	6	0.100	
	7	0.077	
平均值 \bar{x}_i (mg/L)		0.097	
标准偏差 S_i		0.0087	
t 值		3.143	
检出限 (mg/L)		0.03	
测定下限 (mg/L)		0.12	

表 A. 1-3-9 方法检出限、测定下限数据表（碳酸盐梯度淋洗体系）

验证单位： 5 测试日期： 2021.04.06

平行样品编号		试 样	备注
测定结果 (mg/L)	1	0.101	
	2	0.092	
	3	0.101	
	4	0.105	
	5	0.080	
	6	0.089	
	7	0.090	
平均值 \bar{x}_i (mg/L)		0.094	
标准偏差 S_i		0.0088	
t 值		3.143	
检出限 (mg/L)		0.03	
测定下限 (mg/L)		0.12	

表 A. 1-3-10 方法检出限、测定下限数据表（碳酸盐梯度淋洗体系）

验证单位： 7 测试日期： 2021.05.20

平行样品编号		试 样	备注
测定结果 (mg/L)	1	0.126	
	2	0.128	
	3	0.128	
	4	0.114	
	5	0.128	
	6	0.117	
	7	0.116	
平均值 \bar{x}_i (mg/L)		0.122	
标准偏差 S_i		0.0064	
t 值		3.143	
检出限 (mg/L)		0.03	
测定下限 (mg/L)		0.12	

表 A. 1-3-11 方法检出限、测定下限数据表（氢氧根梯度淋洗体系）

验证单位： 7 测试日期： 2021.05.18

平行样品编号		试 样	备注
测定结果 (mg/L)	1	0.099	
	2	0.112	
	3	0.098	
	4	0.100	

	5	0.099	
	6	0.097	
	7	0.099	
平均值 \bar{x}_i (mg/L)		0.101	
标准偏差 S_i		0.0051	
t 值		3.143	
检出限 (mg/L)		0.02	
测定下限 (mg/L)		0.08	

表 A. 1-3-12 方法检出限、测定下限数据表（氢氧根梯度淋洗体系）

验证单位： 8 测试日期： 2021.04.12

平行样品编号		试 样	备注
测定结果 (mg/L)	1	0.056	
	2	0.046	
	3	0.045	
	4	0.043	
	5	0.042	
	6	0.044	
	7	0.042	
平均值 \bar{x}_i (mg/L)		0.045	
标准偏差 S_i		0.0049	
t 值		3.143	
检出限 (mg/L)		0.02	
测定下限 (mg/L)		0.08	

表 A. 1-3-13 方法检出限、测定下限数据表（氢氧根梯度淋洗体系）

验证单位： 9 测试日期： 2021.04.12

平行样品编号		试 样	备注
测定结果 (mg/L)	1	0.207	
	2	0.185	
	3	0.186	
	4	0.167	
	5	0.189	
	6	0.179	
	7	0.194	
平均值 \bar{x}_i (mg/L)		0.187	
标准偏差 S_i		0.012	
t 值		3.143	
检出限 (mg/L)		0.04	
测定下限 (mg/L)		0.16	

表 A. 1-3-14 方法检出限、测定下限数据表（氢氧根梯度淋洗体系）

验证单位： 10 测试日期： 2021.03.16

平行样品编号	试样	备注
测定结果 (mg/L)	1	0.041
	2	0.040
	3	0.046
	4	0.045
	5	0.043
	6	0.043
	7	0.037
平均值 \bar{x}_i (mg/L)	0.042	
标准偏差 S_i	0.0031	
t 值	3.143	
检出限 (mg/L)	0.01	
测定下限 (mg/L)	0.04	

表 A. 1-3-15 方法检出限、测定下限数据表（氢氧根梯度淋洗体系）

验证单位： 11 测试日期： 2021.03.16

平行样品编号	试样	备注
测定结果 (mg/L)	1	0.060
	2	0.068
	3	0.062
	4	0.056
	5	0.058
	6	0.056
	7	0.068
平均值 \bar{x}_i (mg/L)	0.061	
标准偏差 S_i	0.0051	
t 值	3.143	
检出限 (mg/L)	0.02	
测定下限 (mg/L)	0.08	

表 A. 1-3-16 方法检出限、测定下限数据表（氢氧根梯度淋洗体系）

验证单位： 12 测试日期： 2021.04.14

平行样品编号	试样	备注
测定结果 (mg/L)	1	0.059
	2	0.059
	3	0.059
	4	0.059
	5	0.058
	6	0.059
	7	0.060

平均值 \bar{x}_i (mg/L)	0.059	
标准偏差 S_i	0.00058	
t 值	3.143	
检出限 (mg/L)	0.01	
测定下限 (mg/L)	0.04	

A. 1. 4 方法精密度、正确度测试数据 (标准样品)

各验证实验室采用 0.25 mg/L、5.00 mg/L 和 18.0 mg/L 的 3 个不同浓度统一样品, 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、相对误差等参数。

表 A. 1-4-1 标准样品测试数据表 (碳酸盐等度淋洗体系)

验证单位: 1 测试日期: 2021.04.27-04.29

序号	标准样品			备注	
	浓度 1 (0.25 mg/L)	浓度 2 (5.00 mg/L)	浓度 3 (18.0 mg/L)		
测定结果 (mg/L)	1	0.27	4.70	17.2	
	2	0.24	4.54	18.5	
	3	0.24	4.63	15.5	
	4	0.27	4.51	15.8	
	5	0.26	4.50	16.6	
	6	0.26	4.56	16.0	
平均值 \bar{x} (mg/L)	0.26	4.57	16.6		
标准偏差 S (mg/L)	0.014	0.077	1.1		
相对标准偏差 RSD (%)	5.4	1.7	6.6		
标准样品浓度 (mg/L)	0.25	5.00	18.0		
相对误差 RE (%)	4.0	-8.6	-7.8		

表 A. 1-4-2 标准样品测试数据表 (碳酸盐等度淋洗体系)

验证单位: 2 测试日期: 2021.04.01-04.16

序号	标准样品			备注	
	浓度 1 (0.25 mg/L)	浓度 2 (5.00 mg/L)	浓度 3 (18.0 mg/L)		
测定结果 (mg/L)	1	0.27	4.94	17.9	
	2	0.25	4.96	17.9	
	3	0.27	4.94	17.8	
	4	0.27	5.03	17.9	
	5	0.25	4.99	17.9	
	6	0.27	5.09	17.8	
平均值 \bar{x} (mg/L)	0.26	4.99	17.9		
标准偏差 S (mg/L)	0.010	0.059	0.052		
相对标准偏差 RSD (%)	3.8	1.2	0.29		

标准样品浓度 (mg/L)	0.25	5.00	18.0	
相对误差 RE (%)	4.0	-0.20	-0.56	

表 A. 1-4-3 标准样品测试数据表 (碳酸盐等度淋洗体系)

验证单位: 3 测试日期: 2021.05

序号		标准样品			备注
		浓度 1 (0.25 mg/L)	浓度 2 (5.00 mg/L)	浓度 3 (18.0 mg/L)	
测定结果 (mg/L)	1	0.25	4.63	18.4	
	2	0.26	4.69	18.4	
	3	0.20	4.77	18.5	
	4	0.22	4.59	18.4	
	5	0.21	4.60	18.4	
	6	0.22	4.79	18.4	
平均值 \bar{x} (mg/L)		0.23	4.68	18.4	
标准偏差 S (mg/L)		0.023	0.086	0.041	
相对标准偏差 RSD (%)		10	1.8	0.22	
标准样品浓度 (mg/L)		0.25	5.00	18.0	
相对误差 RE (%)		-8.0	-6.4	2.2	

表 A. 1-4-4 标准样品测试数据表 (碳酸盐等度淋洗体系)

验证单位: 4 测试日期: 2021.04.07

序号		标准样品			备注
		浓度 1 (0.25 mg/L)	浓度 2 (5.00 mg/L)	浓度 3 (18.0 mg/L)	
测定结果 (mg/L)	1	0.23	5.32	18.0	
	2	0.22	4.96	17.9	
	3	0.22	5.02	17.9	
	4	0.22	4.99	18.0	
	5	0.24	5.00	18.0	
	6	0.22	5.03	18.0	
平均值 \bar{x} (mg/L)		0.22	5.05	18.0	
标准偏差 S (mg/L)		0.0084	0.13	0.052	
相对标准偏差 RSD (%)		3.8	2.6	0.29	
标准样品浓度 (mg/L)		0.25	5.00	18.0	
相对误差 RE (%)		-12	1.0	0	

表 A. 1-4-5 标准样品测试数据表（碳酸盐等度淋洗体系）

验证单位： 5 测试日期： 2021.05.13

序号	标准样品			备注	
	浓度 1 (0.25 mg/L)	浓度 2 (5.00 mg/L)	浓度 3 (18.0 mg/L)		
测定结果 (mg/L)	1	0.23	5.12	17.9	
	2	0.25	5.10	17.9	
	3	0.24	4.84	17.9	
	4	0.21	4.82	17.9	
	5	0.24	5.03	17.9	
	6	0.24	5.02	17.9	
平均值 \bar{x} (mg/L)		0.24	4.99	17.9	
标准偏差 S (mg/L)		0.014	0.13	0	
相对标准偏差 RSD (%)		5.8	2.6	0	
标准样品浓度 (mg/L)		0.25	5.00	18.0	
相对误差 RE (%)		-4.0	-0.20	-0.56	

表 A. 1-4-6 标准样品测试数据表（碳酸盐等度淋洗体系）

验证单位： 6 测试日期： 2021.03.23-04.15

序号	标准样品			备注	
	浓度 1 (0.25 mg/L)	浓度 2 (5.00 mg/L)	浓度 3 (18.0 mg/L)		
测定结果 (mg/L)	1	0.26	4.99	19.0	
	2	0.26	5.05	19.5	
	3	0.27	5.06	19.2	
	4	0.26	4.97	19.5	
	5	0.26	5.06	19.7	
	6	0.27	5.16	18.6	
平均值 \bar{x} (mg/L)		0.26	5.05	19.2	
标准偏差 S (mg/L)		0.0052	0.067	0.40	
相对标准偏差 RSD (%)		2.0	1.3	2.1	
标准样品浓度 (mg/L)		0.25	5.0	18.0	
相对误差 RE (%)		4.0	1.0	6.7	

表 A. 1-4-7 标准样品测试数据表（碳酸盐等度淋洗体系）

验证单位： 7 测试日期： 2021.05.26

序号	标准样品			备注	
	浓度 1 (0.25 mg/L)	浓度 2 (5.00 mg/L)	浓度 3 (18.0 mg/L)		
测定结果 (mg/L)	1	0.24	5.44	18.0	
	2	0.25	5.30	17.6	
	3	0.25	5.21	17.7	

	4	0.25	5.22	17.7	
	5	0.25	5.22	17.7	
	6	0.25	5.22	18.0	
平均值 \bar{x} (mg/L)		0.25	5.27	17.8	
标准偏差 S (mg/L)		0.0041	0.090	0.17	
相对标准偏差 RSD (%)		1.6	1.7	0.96	
标准样品浓度 (mg/L)		0.25	5.00	18.0	
相对误差 RE (%)		0	5.4	-1.1	

表 A. 1-4-8 标准样品测试数据表 (碳酸盐梯度淋洗体系)

验证单位: 3 测试日期: 2021.05

序号	标准样品			备注	
	浓度 1 (0.25 mg/L)	浓度 2 (5.00 mg/L)	浓度 3 (18.0 mg/L)		
测定结果 (mg/L)	1	0.20	4.75	18.3	
	2	0.22	4.86	18.5	
	3	0.18	4.86	18.3	
	4	0.23	4.81	18.3	
	5	0.23	4.91	18.5	
	6	0.23	4.87	18.3	
平均值 \bar{x} (mg/L)		0.22	4.84	18.4	
标准偏差 S (mg/L)		0.021	0.056	0.10	
相对标准偏差 RSD (%)		9.5	1.2	0.54	
标准样品浓度 (mg/L)		0.25	5.00	18.0	
相对误差 RE (%)		-12	-3.2	2.2	

表 A. 1-4-9 标准样品测试数据表 (碳酸盐梯度淋洗体系)

验证单位: 5 测试日期: 2021.04.07

序号	标准样品			备注	
	浓度 1 (0.25 mg/L)	浓度 2 (5.00 mg/L)	浓度 3 (18.0 mg/L)		
测定结果 (mg/L)	1	0.26	5.08	18.6	
	2	0.25	5.01	18.6	
	3	0.26	5.05	18.5	
	4	0.26	5.05	18.5	
	5	0.25	4.94	18.6	
	6	0.25	4.98	18.6	
平均值 \bar{x} (mg/L)		0.26	5.02	18.6	
标准偏差 S (mg/L)		0.0055	0.052	0.052	
相对标准偏差 RSD (%)		2.1	1.0	0.28	
标准样品浓度 (mg/L)		0.25	5.00	18.0	
相对误差 RE (%)		4.0	0.40	3.3	

表 A. 1-4-10 标准样品测试数据表（碳酸盐梯度淋洗体系）

验证单位： 7 测试日期：2021.05.19

序号		标准样品			备注
		浓度 1 (0.25 mg/L)	浓度 2 (5.00 mg/L)	浓度 3 (18.0 mg/L)	
测定结果 (mg/L)	1	0.24	5.04	18.0	
	2	0.26	4.65	18.0	
	3	0.25	4.88	17.9	
	4	0.25	4.90	17.8	
	5	0.25	4.93	17.9	
	6	0.25	4.95	18.0	
平均值 \bar{x} (mg/L)		0.25	4.89	17.9	
标准偏差 S (mg/L)		0.0063	0.13	0.082	
相对标准偏差 RSD (%)		2.5	2.7	0.46	
标准样品浓度 (mg/L)		0.25	5.00	18.0	
相对误差 RE (%)		0	-2.2	-0.56	

表 A. 1-4-11 标准样品测试数据表（氢氧根梯度淋洗体系）

验证单位： 7 测试日期：2021.05.19-05.20

序号		标准样品			备注
		浓度 1 (0.25 mg/L)	浓度 2 (5.00 mg/L)	浓度 3 (18.0 mg/L)	
测定结果 (mg/L)	1	0.23	5.22	17.9	
	2	0.23	5.23	18.0	
	3	0.23	5.20	17.9	
	4	0.23	5.20	17.9	
	5	0.22	5.24	17.9	
	6	0.22	5.24	17.9	
平均值 \bar{x} (mg/L)		0.23	5.22	17.9	
标准偏差 S (mg/L)		0.0052	0.018	0.041	
相对标准偏差 RSD (%)		2.3	0.34	0.23	
标准样品浓度 (mg/L)		0.25	5.00	18.0	
相对误差 RE (%)		-8.0	4.4	-0.56	

表 A. 1-4-12 标准样品测试数据表（氢氧根梯度淋洗体系）

验证单位： 8 测试日期：2021.04.01-4.13

序号		标准样品			备注
		浓度 1 (0.25 mg/L)	浓度 2 (5.00 mg/L)	浓度 3 (18.0 mg/L)	
测定结果 (mg/L)	1	0.27	5.14	18.4	
	2	0.27	5.14	18.4	

	3	0.27	5.17	18.4	
	4	0.27	5.15	18.4	
	5	0.27	5.17	18.4	
	6	0.26	5.16	18.4	
平均值 \bar{x} (mg/L)		0.27	5.16	18.4	
标准偏差 S (mg/L)		0.0041	0.014	0	
相对标准偏差 RSD (%)		1.5	0.27	0	
标准样品浓度 (mg/L)		0.25	5.00	18.0	
相对误差 RE (%)		8.0	3.2	2.2	

表 A. 1-4-13 标准样品测试数据表（氢氧根梯度淋洗体系）

验证单位： 9 测试日期：2021.04.12

序号	标准样品			备注	
	浓度 1 (0.25 mg/L)	浓度 2 (5.00 mg/L)	浓度 3 (18.0 mg/L)		
测定结果 (mg/L)	1	0.25	5.07	17.9	
	2	0.26	5.09	17.9	
	3	0.25	5.07	17.9	
	4	0.25	5.08	17.9	
	5	0.25	5.08	17.9	
	6	0.26	5.07	17.9	
平均值 \bar{x} (mg/L)		0.25	5.08	17.9	
标准偏差 S (mg/L)		0.0052	0.0082	0	
相对标准偏差 RSD (%)		2.1	0.16	0	
标准样品浓度 (mg/L)		0.25	5.00	18.0	
相对误差 RE (%)		0	1.6	-0.56	

表 A. 1-4-14 标准样品测试数据表（氢氧根梯度淋洗体系）

验证单位： 10 测试日期：2021.03.17

序号	标准样品			备注	
	浓度 1 (0.25 mg/L)	浓度 2 (5.00 mg/L)	浓度 3 (18.0 mg/L)		
测定结果 (mg/L)	1	0.23	5.14	18.5	
	2	0.24	5.15	18.6	
	3	0.25	5.22	18.6	
	4	0.23	5.22	18.7	
	5	0.24	5.21	18.7	
	6	0.23	5.23	19.0	
平均值 \bar{x} (mg/L)		0.24	5.20	18.7	
标准偏差 S (mg/L)		0.0082	0.039	0.17	
相对标准偏差 RSD (%)		3.4	0.75	0.91	
标准样品浓度 (mg/L)		0.25	5.00	18.0	
相对误差 RE (%)		-4.0	4.0	3.9	

表 A. 1-4-15 标准样品测试数据表（氢氧根梯度淋洗体系）

验证单位： 11 测试日期： 2021.03.18

序号	标准样品			备注	
	浓度 1 (0.25 mg/L)	浓度 2 (5.00 mg/L)	浓度 3 (18.0 mg/L)		
测定结果 (mg/L)	1	0.23	5.10	17.4	
	2	0.23	5.11	17.4	
	3	0.23	5.11	17.4	
	4	0.23	5.11	17.3	
	5	0.23	5.11	17.3	
	6	0.24	5.11	17.3	
平均值 \bar{x} (mg/L)	0.23	5.11	17.4		
标准偏差 S (mg/L)	0.0041	0.0041	0.055		
相对标准偏差 RSD (%)	1.8	0.080	0.32		
标准样品浓度 (mg/L)	0.25	5.00	18.0		
相对误差 RE (%)	-8.0	2.2	-3.3		

表 A. 1-4-16 标准样品测试数据表（氢氧根梯度淋洗体系）

验证单位： 12 测试日期： 2021.04.14~04.28

序号	标准样品			备注	
	浓度 1 (0.25 mg/L)	浓度 2 (5.00 mg/L)	浓度 3 (18.0 mg/L)		
测定结果 (mg/L)	1	0.24	4.94	17.5	
	2	0.24	4.96	17.5	
	3	0.24	4.94	17.6	
	4	0.24	4.95	17.5	
	5	0.24	4.95	17.5	
	6	0.24	4.96	17.5	
平均值 \bar{x} (mg/L)	0.24	4.95	17.5		
标准偏差 S (mg/L)	0	0.0089	0.041		
相对标准偏差 RSD (%)	0	0.18	0.23		
标准样品浓度 (mg/L)	0.25	5.00	18.0		
相对误差 RE (%)	-4.0	-1.0	-2.8		

A. 1.5 方法精密度、正确度测试数据（实际样品）

各验证实验室采用本地区适用范围内非统一实际样品，样品类型包括地下水、地表水、生活污水和工业废水（2种）。对于地下水、地表水、生活污水，采取实际样品基体加标进行验证，地下水、地表水样品加标浓度均为 0.50 mg/L，生活污水样品加标浓度为 5.00 mg/L；对于工业废水，加标浓度为样品浓度的 0.5~3 倍。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、加标回收率等参数。

表 A. 1-5-1 实际样品测试数据表（碳酸盐等度淋洗体系）

验证单位： 1 测试日期：2021.04.27-04.28

样品类型		地下水		地表水		生活污水		工业废水 1		工业废水 2	
		原样	加标样	原样	加标样	原样	加标样	原样	加标样	原样	加标样
测定结果 (mg/L)	1	ND	0.42	ND	0.44	ND	4.77	3.10	5.20	3.49	5.72
	2	ND	0.45	ND	0.43	ND	4.57	3.14	5.16	3.38	5.54
	3	ND	0.53	ND	0.46	ND	4.78	3.17	5.33	3.50	5.11
	4	ND	0.49	ND	0.45	ND	4.71	3.06	5.22	3.42	5.34
	5	ND	0.43	ND	0.51	ND	4.61	3.08	5.22	3.40	5.20
	6	ND	0.53	ND	0.46	ND	4.52	3.13	5.20	3.47	5.13
平均值 \bar{x} (mg/L)		ND	0.48	ND	0.46	ND	4.66	3.11	5.22	3.44	5.34
标准偏差 S_i (mg/L)		/	0.049	/	0.028	/	0.11	0.041	0.057	0.051	0.25
相对标准偏差 RSD (%)		/	10	/	6.1	/	2.4	1.3	1.1	1.5	4.7
加标量 μ (mg/L)		0.50		0.50		5.00		2.50		2.00	
加标回收率 P (%)		96.0		92.0		93.2		84.4		95.0	

表 A. 1-5-2 实际样品测试数据表（碳酸盐等度淋洗体系）

验证单位： 2 测试日期：2021.04.01-04.16

样品类型		地下水		地表水		生活污水		工业废水 1		工业废水 2	
		原样	加标样	原样	加标样	原样	加标样	原样	加标样	原样	加标样
测定结果 (mg/L)	1	ND	0.49	ND	0.44	ND	5.16	0.54	1.82	2.53	4.11
	2	ND	0.53	ND	0.49	ND	5.08	0.51	1.79	2.42	3.91
	3	ND	0.42	ND	0.45	ND	4.86	0.61	1.65	2.54	3.89
	4	ND	0.69	ND	0.59	ND	5.55	0.58	1.99	2.51	4.03
	5	ND	0.54	ND	0.44	ND	5.16	0.54	1.78	2.51	3.98
	6	ND	0.46	ND	0.48	ND	5.30	0.60	1.72	2.40	4.02
平均值 \bar{x} (mg/L)		ND	0.52	ND	0.48	ND	5.18	0.56	1.79	2.48	3.99
标准偏差 S_i (mg/L)		/	0.094	/	0.057	/	0.23	0.039	0.11	0.060	0.082
相对标准偏差 RSD (%)		/	18	/	12	/	4.4	7.0	6.1	2.4	2.1
加标量 μ (mg/L)		0.50		0.50		5.00		1.50		1.80	
加标回收率 P (%)		104		96.0		104		82.0		83.9	

表 A. 1-5-3 实际样品测试数据表（碳酸盐等度淋洗体系）

验证单位： 3 测试日期： 2021.05

样品类型		地下水		地表水		生活污水		工业废水 1		工业废水 2	
		原样	加标样	原样	加标样	原样	加标样	原样	加标样	原样	加标样
测定结果 (mg/L)	1	ND	0.46	ND	0.50	ND	4.85	0.22	0.48	0.20	0.44
	2	ND	0.45	ND	0.48	ND	4.85	0.24	0.48	0.19	0.44
	3	ND	0.45	ND	0.49	ND	4.86	0.24	0.48	0.19	0.47
	4	ND	0.48	ND	0.53	ND	4.87	0.24	0.48	0.20	0.45
	5	ND	0.47	ND	0.48	ND	4.86	0.24	0.52	0.19	0.45
	6	ND	0.45	ND	0.49	ND	4.87	0.24	0.47	0.19	0.47

平均值 \bar{x} (mg/L)	ND	0.46	ND	0.50	ND	4.86	0.24	0.48	0.19	0.45
标准偏差 S_i (mg/L)	/	0.013	/	0.019	/	0.0089	0.0082	0.018	0.0052	0.014
相对标准偏差 RSD (%)	/	2.8	/	3.8	/	0.18	3.4	3.8	2.7	3.1
加标量 μ (mg/L)	0.50		0.50		5.00		0.25		0.25	
加标回收率 P (%)	92.0		100		97.2		96.0		104	

表 A. 1-5-4 实际样品测试数据表 (碳酸盐等度淋洗体系)

验证单位: 4 测试日期: 2021.04.08~04.13

样品类型		地下水		地表水		生活污水		工业废水 1		工业废水 2	
		原样	加标样	原样	加标样	原样	加标样	原样	加标样	原样	加标样
测定结果 (mg/L)	1	ND	0.50	ND	0.44	ND	4.80	0.80	1.78	0.34	0.97
	2	ND	0.46	ND	0.43	ND	4.78	0.79	1.86	0.33	0.98
	3	ND	0.45	ND	0.45	ND	4.74	0.80	1.82	0.34	0.96
	4	ND	0.46	ND	0.43	ND	4.77	0.80	1.79	0.32	0.96
	5	ND	0.47	ND	0.44	ND	4.74	0.80	1.77	0.34	0.93
	6	ND	0.48	ND	0.43	ND	4.73	0.80	1.79	0.33	0.90
平均值 \bar{x} (mg/L)		ND	0.47	ND	0.44	ND	4.76	0.80	1.80	0.33	0.95
标准偏差 S_i (mg/L)		/	0.018	/	0.0082	/	0.028	0.0041	0.033	0.0082	0.030
相对标准偏差 RSD (%)		/	3.8	/	1.9	/	0.59	0.51	1.8	2.5	3.2
加标量 μ (mg/L)		0.50		0.50		5.00		1.00		0.65	
加标回收率 P (%)		94.0		88.0		95.2		100		95.4	

表 A. 1-5-5 实际样品测试数据表 (碳酸盐等度淋洗体系)

验证单位: 5 测试日期: 2021.05.15

样品类型		地下水		地表水		生活污水		工业废水 1		工业废水 2	
		原样	加标样	原样	加标样	原样	加标样	原样	加标样	原样	加标样
测定结果 (mg/L)	1	ND	0.59	ND	0.60	ND	5.53	2.10	7.27	3.18	8.82
	2	ND	0.60	ND	0.61	ND	5.54	2.08	7.26	3.13	8.78
	3	ND	0.55	ND	0.61	ND	5.52	2.09	7.17	3.34	8.87
	4	ND	0.54	ND	0.59	ND	5.52	2.07	7.14	3.32	8.84
	5	ND	0.56	ND	0.57	ND	5.57	2.10	6.71	3.43	8.58
	6	ND	0.55	ND	0.55	ND	5.60	2.09	6.65	3.41	8.52
平均值 \bar{x} (mg/L)		ND	0.56	ND	0.59	ND	5.55	2.09	7.03	3.30	8.74
标准偏差 S_i (mg/L)		/	0.024	/	0.024	/	0.032	0.012	0.28	0.12	0.15
相对标准偏差 RSD (%)		/	4.3	/	4.1	/	0.58	0.57	4.0	3.6	1.7
加标量 μ (mg/L)		0.50		0.50		5.00		5.00		6.00	
加标回收率 P (%)		112		118		111		98.8		90.7	

表 A. 1-5-6 实际样品测试数据表 (碳酸盐等度淋洗体系)

验证单位: 6 测试日期: 2021.05.06-05.08

样品类型	地下水	地表水	生活污水	工业废水 1	工业废水 2
------	-----	-----	------	--------	--------

		原样	加标样	原样	加标样	原样	加标样	原样	加标样	原样	加标样
测定结果 (mg/L)	1	ND	0.54	ND	0.56	ND	4.49	3.35	9.08	4.51	9.75
	2	ND	0.56	ND	0.55	ND	4.53	3.46	9.21	4.53	9.68
	3	ND	0.55	ND	0.55	ND	4.64	3.44	9.14	4.52	9.70
	4	ND	0.56	ND	0.56	ND	4.52	3.39	8.97	4.57	9.69
	5	ND	0.55	ND	0.55	ND	4.02	3.50	9.32	4.44	9.83
	6	ND	0.55	ND	0.55	ND	4.29	3.47	9.15	4.57	9.74
平均值 \bar{x} (mg/L)		ND	0.55	ND	0.55	ND	4.42	3.44	9.14	4.52	9.73
标准偏差 S_i (mg/L)		/	0.0075	/	0.0052	/	0.22	0.055	0.12	0.048	0.056
相对标准偏差 RSD (%)		/	1.4	/	0.95	/	5.0	1.6	1.3	1.1	0.58
加标量 μ (mg/L)		0.50		0.50		5.00		5.00		5.00	
加标回收率 P (%)		110		110		88.4		114		104	

表 A. 1-5-7 实际样品测试数据表（碳酸盐等度淋洗体系）

验证单位： 7 测试日期：2021.05.29-06.08

样品类型	地下水		地表水		生活污水		工业废水 1		工业废水 2		
	原样	加标样	原样	加标样	原样	加标样	原样	加标样	原样	加标样	
测定结果 (mg/L)	1	ND	0.48	ND	0.49	ND	5.25	2.02	5.92	5.21	10.0
	2	ND	0.48	ND	0.50	ND	5.09	1.88	5.92	5.22	10.0
	3	ND	0.48	ND	0.50	ND	4.99	1.79	5.92	5.22	10.0
	4	ND	0.48	ND	0.50	ND	4.98	1.79	5.93	5.21	10.0
	5	ND	0.49	ND	0.50	ND	4.97	1.78	6.04	5.21	10.0
	6	ND	0.49	ND	0.50	ND	4.96	1.77	6.21	5.21	10.0
平均值 \bar{x} (mg/L)		ND	0.48	ND	0.50	ND	5.04	1.84	5.99	5.21	10.0
标准偏差 S_i (mg/L)		/	0.0052	/	0.0041	/	0.11	0.097	0.12	0.0052	0
相对标准偏差 RSD (%)		/	1.1	/	0.82	/	2.2	5.3	2.0	0.10	0
加标量 μ (mg/L)		0.50		0.50		5.00		4.00		5.00	
加标回收率 P (%)		96.0		100		101		104		95.8	

表 A. 1-5-8 实际样品测试数据表（碳酸盐梯度淋洗体系）

验证单位： 3 测试日期： 2021.05

样品类型	地下水		地表水		生活污水		工业废水 1		工业废水 2		
	原样	加标样	原样	加标样	原样	加标样	原样	加标样	原样	加标样	
测定结果 (mg/L)	1	ND	0.48	ND	0.51	ND	4.85	0.23	0.48	0.17	0.43
	2	ND	0.49	ND	0.49	ND	4.85	0.23	0.48	0.17	0.43
	3	ND	0.51	ND	0.51	ND	4.86	0.23	0.48	0.17	0.43
	4	ND	0.51	ND	0.51	ND	4.87	0.23	0.48	0.17	0.43
	5	ND	0.51	ND	0.51	ND	4.86	0.23	0.48	0.18	0.43
	6	ND	0.51	ND	0.49	ND	4.87	0.23	0.49	0.18	0.45
平均值 \bar{x} (mg/L)		ND	0.50	ND	0.50	ND	4.86	0.23	0.48	0.17	0.43
标准偏差 S_i (mg/L)		/	0.013	/	0.010	/	0.0089	0	0.0041	0.0052	0.0082
相对标准偏差 RSD (%)		/	2.6	/	2.0	/	0.18	0	0.85	3.1	1.9
加标量 μ (mg/L)		0.50		0.50		5.00		0.25		0.25	
加标回收率 P (%)		100		100		97.2		100		104	

表 A. 1-5-9 实际样品测试数据表（碳酸盐梯度淋洗体系）

验证单位： 5 测试日期： 2021.04.08

样品类型		地下水		地表水		生活污水		工业废水 1		工业废水 2	
		原样	加标样	原样	加标样	原样	加标样	原样	加标样	原样	加标样
测定结果 (mg/L)	1	ND	0.49	ND	0.40	ND	4.68	0.64	1.62	1.96	6.00
	2	ND	0.49	ND	0.41	ND	4.62	0.65	1.61	1.95	5.96
	3	ND	0.49	ND	0.43	ND	4.23	0.65	1.62	2.08	5.94
	4	ND	0.49	ND	0.43	ND	4.21	0.64	1.59	2.08	6.04
	5	ND	0.49	ND	0.43	ND	4.81	0.64	1.43	2.03	6.04
	6	ND	0.50	ND	0.41	ND	4.81	0.63	1.39	2.01	5.80
平均值 \bar{x} (mg/L)		ND	0.49	ND	0.42	ND	4.56	0.64	1.54	2.02	5.96
标准偏差 S_i (mg/L)		/	0.0041	/	0.013	/	0.27	0.0075	0.10	0.056	0.090
相对标准偏差 RSD (%)		/	0.84	/	3.1	/	5.9	1.2	6.5	2.8	1.5
加标量 μ (mg/L)		0.50		0.50		5.00		1.00		4.00	
加标回收率 P (%)		98.0		84.0		91.2		90.0		98.5	

表 A. 1-5-10 实际样品测试数据表（碳酸盐梯度淋洗体系）

验证单位： 7 测试日期： 2021.05.20-06.09

样品类型		地下水		地表水		生活污水		工业废水 1		工业废水 2	
		原样	加标样	原样	加标样	原样	加标样	原样	加标样	原样	加标样
测定结果 (mg/L)	1	ND	0.44	ND	0.44	ND	4.97	2.12	5.76	5.04	9.70
	2	ND	0.44	ND	0.44	ND	4.95	2.11	5.74	5.04	9.68
	3	ND	0.43	ND	0.43	ND	4.95	2.11	5.73	5.03	9.67
	4	ND	0.43	ND	0.43	ND	4.95	2.11	5.73	5.04	9.53
	5	ND	0.43	ND	0.43	ND	4.94	2.10	5.73	5.04	9.53
	6	ND	0.43	ND	0.43	ND	4.93	2.09	5.73	5.04	9.54
平均值 \bar{x} (mg/L)		ND	0.43	ND	0.43	ND	4.95	2.11	5.74	5.04	9.61
标准偏差 S_i (mg/L)		/	0.0052	/	0.0052	/	0.013	0.010	0.012	0.0041	0.083
相对标准偏差 RSD (%)		/	1.2	/	1.2	/	0.26	0.47	0.21	0.081	0.86
加标量 μ (mg/L)		0.50		0.50		5.00		4.00		5.00	
加标回收率 P (%)		86.0		86.0		99.0		90.8		91.4	

表 A. 1-5-11 实际样品测试数据表（氢氧根梯度淋洗体系）

验证单位： 7 测试日期： 2021.05.20-06.09

样品类型		地下水		地表水		生活污水		工业废水 1		工业废水 2	
		原样	加标样	原样	加标样	原样	加标样	原样	加标样	原样	加标样
测定结果 (mg/L)	1	ND	0.49	ND	0.51	ND	5.27	2.30	6.10	5.30	10.1
	2	ND	0.50	ND	0.50	ND	5.29	2.30	6.16	5.26	10.1
	3	ND	0.49	ND	0.50	ND	5.27	2.30	6.10	5.29	10.2
	4	ND	0.49	ND	0.51	ND	5.25	2.31	6.11	5.25	10.1

	5	ND	0.49	ND	0.50	ND	5.29	2.30	6.12	5.26	10.1
	6	ND	0.49	ND	0.50	ND	5.34	2.29	6.10	5.25	10.2
平均值 \bar{x} (mg/L)		ND	0.49	ND	0.50	ND	5.28	2.30	6.12	5.27	10.1
标准偏差 S_i (mg/L)		/	0.0041	/	0.0052	/	0.031	0.0063	0.023	0.021	0.052
相对标准偏差 RSD (%)		/	0.84	/	1.0	/	0.59	0.27	0.38	0.40	0.51
加标量 μ (mg/L)		0.50		0.50		5.00		4.00		5.00	
加标回收率 P (%)		98.0		100		106		95.5		96.6	

表 A. 1-5-12 实际样品测试数据表（氢氧根梯度淋洗体系）

验证单位：___ 8 ___ 测试日期：2021.04.01~5.26

样品类型		地下水		地表水		生活污水		工业废水 1		工业废水 2	
		原样	加标样	原样	加标样	原样	加标样	原样	加标样	原样	加标样
测定结果 (mg/L)	1	ND	0.43	ND	0.42	ND	4.99	2.03	5.02	2.43	4.94
	2	ND	0.42	ND	0.42	ND	4.99	1.95	5.03	2.43	4.92
	3	ND	0.43	ND	0.42	ND	4.96	1.97	5.01	2.43	4.93
	4	ND	0.43	ND	0.42	ND	4.95	1.94	4.99	2.41	4.93
	5	ND	0.43	ND	0.42	ND	4.95	2.04	5.01	2.41	4.94
	6	ND	0.43	ND	0.42	ND	4.94	2.08	5.03	2.41	4.93
平均值 \bar{x} (mg/L)		ND	0.43	ND	0.42	ND	4.96	2.00	5.02	2.42	4.93
标准偏差 S_i (mg/L)		/	0.0041	/	0	/	0.022	0.056	0.015	0.011	0.0075
相对标准偏差 RSD (%)		/	0.95	/	0	/	0.44	2.8	0.30	0.45	0.15
加标量 μ (mg/L)		0.50		0.50		5.00		3.00		2.50	
加标回收率 P (%)		86.0		84.0		99.2		101		100	

表 A. 1-5-13 实际样品测试数据表（氢氧根梯度淋洗体系）

验证单位：___ 9 ___ 测试日期：2021.04.14

样品类型		地下水		地表水		生活污水		工业废水 1		工业废水 2	
		原样	加标样	原样	加标样	原样	加标样	原样	加标样	原样	加标样
测定结果 (mg/L)	1	ND	0.53	ND	0.56	ND	4.51	7.87	14.5	9.68	18.0
	2	ND	0.54	ND	0.55	ND	4.48	7.87	14.5	9.65	18.0
	3	ND	0.54	ND	0.56	ND	4.49	7.87	14.5	9.68	17.9
	4	ND	0.53	ND	0.55	ND	4.48	7.87	14.5	9.71	18.0
	5	ND	0.53	ND	0.56	ND	4.49	7.87	14.5	9.74	17.9
	6	ND	0.53	ND	0.56	ND	4.50	7.87	14.5	9.76	18.0
平均值 \bar{x} (mg/L)		ND	0.53	ND	0.56	ND	4.49	7.87	14.5	9.70	18.0
标准偏差 S_i (mg/L)		/	0.0052	/	0.0052	/	0.012	0	0	0.041	0.052
相对标准偏差 RSD (%)		/	0.98	/	0.93	/	0.27	0	0	0.42	0.29
加标量 μ (mg/L)		0.50		0.50		5.00		8.00		10.0	
加标回收率 P (%)		106		112		89.8		82.9		83.0	

表 A. 1-5-14 实际样品测试数据表（氢氧根梯度淋洗体系）

验证单位： 10 测试日期： 2021.03.17-03.24

样品类型		地下水		地表水		生活污水		工业废水 1		工业废水 2	
		原样	加标样	原样	加标样	原样	加标样	原样	加标样	原样	加标样
测定结果 (mg/L)	1	ND	0.51	ND	0.52	ND	5.41	2.31	4.45	1.31	3.42
	2	ND	0.51	ND	0.51	ND	5.42	2.31	4.43	1.20	3.36
	3	ND	0.51	ND	0.51	ND	5.43	2.31	4.42	1.20	3.38
	4	ND	0.51	ND	0.52	ND	5.42	2.29	4.47	1.21	3.30
	5	ND	0.52	ND	0.51	ND	5.45	2.31	4.45	1.23	3.39
	6	ND	0.52	ND	0.51	ND	5.43	2.31	4.42	1.31	3.36
平均值 \bar{x} (mg/L)		ND	0.51	ND	0.51	ND	5.43	2.31	4.44	1.24	3.37
标准偏差 S_i (mg/L)		/	0.0052	/	0.0052	/	0.014	0.0082	0.020	0.053	0.040
相对标准偏差 RSD (%)		/	1.0	/	1.0	/	0.26	0.35	0.45	4.3	1.2
加标量 μ (mg/L)		0.50		0.50		5.00		2.00		2.00	
加标回收率 P (%)		102		102		109		106		106	

表 A. 1-5-15 实际样品测试数据表（氢氧根梯度淋洗体系）

验证单位： 11 测试日期： 2021.03.17-03.20

样品类型		地下水		地表水		生活污水		工业废水 1		工业废水 2	
		原样	加标样	原样	加标样	原样	加标样	原样	加标样	原样	加标样
测定结果 (mg/L)	1	ND	0.48	ND	0.53	ND	5.12	0.78	2.77	6.05	13.8
	2	ND	0.47	ND	0.53	ND	5.12	0.78	2.77	6.05	13.6
	3	ND	0.50	ND	0.53	ND	5.11	0.78	2.77	5.95	13.7
	4	ND	0.51	ND	0.53	ND	5.11	0.78	2.77	6.23	14.1
	5	ND	0.50	ND	0.53	ND	5.11	0.78	2.77	6.44	13.9
	6	ND	0.50	ND	0.53	ND	5.11	0.78	2.76	6.37	13.9
平均值 \bar{x} (mg/L)		ND	0.49	ND	0.53	ND	5.11	0.78	2.77	6.18	13.8
标准偏差 S_i (mg/L)		/	0.015	/	0	/	0.0052	0	0.0041	0.20	0.18
相对标准偏差 RSD (%)		/	3.1	/	0	/	0.10	0	0.15	3.2	1.3
加标量 μ (mg/L)		0.50		0.50		5.00		2.00		7.50	
加标回收率 P (%)		98.0		106		102		99.5		102	

表 A. 1-5-16 实际样品测试数据表（氢氧根梯度淋洗体系）

验证单位： 12 测试日期： 2021.05.08~06.30

样品类型		地下水		地表水		生活污水		工业废水 1		工业废水 2	
		原样	加标样	原样	加标样	原样	加标样	原样	加标样	原样	加标样
测定结果 (mg/L)	1	ND	0.48	ND	0.49	ND	5.09	0.50	0.95	0.40	1.33
	2	ND	0.48	ND	0.48	ND	5.16	0.51	0.96	0.41	1.34
	3	ND	0.48	ND	0.48	ND	5.17	0.50	0.95	0.41	1.34
	4	ND	0.50	ND	0.47	ND	5.22	0.50	0.96	0.40	1.34
	5	ND	0.51	ND	0.47	ND	5.20	0.50	0.96	0.40	1.34
	6	ND	0.50	ND	0.47	ND	5.22	0.50	0.97	0.41	1.36

平均值 \bar{x} (mg/L)	ND	0.49	ND	0.48	ND	5.18	0.50	0.96	0.40	1.34
标准偏差 S_i (mg/L)	/	0.013	/	0.0082	/	0.049	0.0041	0.0075	0.0055	0.0098
相对标准偏差 RSD (%)	/	2.7	/	1.7	/	0.95	0.82	0.78	1.4	0.73
加标量 μ (mg/L)	0.50		0.50		5.00		0.40		1.00	
加标回收率 P (%)	98.0		96.0		104		115		94.0	

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 方法检出限、测定下限汇总表

实验室编号	碳酸盐等度淋洗体系		碳酸盐梯度淋洗体系		氢氧根梯度淋洗体系	
	检出限 (mg/L)	测定下限 (mg/L)	检出限 (mg/L)	测定下限 (mg/L)	检出限 (mg/L)	测定下限 (mg/L)
1	0.05	0.20	/	/	/	/
2	0.06	0.24	/	/	/	/
3	0.08	0.32	0.03	0.12	/	/
4	0.06	0.24	/	/	/	/
5	0.05	0.20	0.03	0.12	/	/
6	0.07	0.28	/	/	/	/
7	0.06	0.24	0.03	0.12	0.02	0.08
8	/	/	/	/	0.02	0.08
9	/	/	/	/	0.04	0.16
10	/	/	/	/	0.01	0.04
11	/	/	/	/	0.02	0.08
12	/	/	/	/	0.01	0.04

结论：12 个验证实验室测定丙烯酸的方法检出限最大值分别为 0.08 mg/L（碳酸盐等度淋洗体系）、0.03 mg/L（碳酸盐梯度淋洗体系）、0.04 mg/L（氢氧根梯度淋洗体系）；测定下限分别为 0.32 mg/L（碳酸盐等度淋洗体系）、0.12 mg/L（碳酸盐梯度淋洗体系）、0.16 mg/L（氢氧根梯度淋洗体系）。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 25 μ l 时，丙烯酸的方法检出限为 0.08mg/L，测定下限为 0.32 mg/L。

A. 2.2 方法精密度数据汇总

A. 2.2.1 标准样品精密度测试数据汇总

表 A. 2-2-1 碳酸盐等度淋洗体系标准样品精密度测试数据汇总表

实验室编号	浓度 1 (0.25 mg/L)			浓度 2 (5.00 mg/L)			浓度 3 (18.0 mg/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 (mg/L)	1	0.26	0.014	5.4	4.57	0.077	1.7	16.6	1.1	6.6
	2	0.26	0.010	3.8	4.99	0.059	1.2	17.9	0.052	0.29
	3	0.23	0.023	10	4.68	0.086	1.8	18.4	0.041	0.22
	4	0.22	0.0084	3.8	5.05	0.13	2.6	18.0	0.052	0.29

	5	0.24	0.014	5.8	4.99	0.13	2.6	17.9	0	0
	6	0.26	0.0052	2.0	5.05	0.067	1.3	19.2	0.40	2.1
	7	0.25	0.0041	1.6	5.27	0.090	1.7	17.8	0.17	0.96
平均值 \bar{x} (mg/L)	0.25			4.94			18.0			
标准偏差 S (mg/L)	0.016			0.24			0.78			
相对标准偏差 RSD (%)	6.4			4.9			4.3			
重复性限 r (mg/L)	0.04			0.27			1.25			
再现性限 R (mg/L)	0.06			0.71			2.46			

小结：碳酸盐等度淋洗体系，7个实验室分别对丙烯酸浓度为0.25 mg/L、5.00 mg/L和18.0 mg/L的统一标准样品进行了6次重复测定：实验室内相对标准偏差范围分别为1.6%~10%，1.2%~2.6%，0%~6.6%；实验室间相对标准偏差分别为6.4%，4.9%，4.3%；重复性限分别为0.04 mg/L, 0.27 mg/L, 1.25 mg/L；再现性限分别为0.06 mg/L, 0.71 mg/L, 2.46 mg/L。

表 A. 2-2-2 碳酸盐梯度淋洗体系标准样品精密度测试数据汇总表

实验室编号		浓度 1 (0.25 mg/L)			浓度 2 (5.00 mg/L)			浓度 3 (18.0 mg/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 (mg/L)	3	0.22	0.021	9.5	4.84	0.056	1.2	18.4	0.10	0.54
	5	0.26	0.0055	2.1	5.02	0.052	1.0	18.6	0.052	0.28
	7	0.25	0.0063	2.5	4.89	0.13	2.7	17.9	0.082	0.46
平均值 \bar{x} (mg/L)		0.24			4.92			18.3		
标准偏差 S (mg/L)		0.021			0.093			0.36		
相对标准偏差 RSD (%)		8.8			1.9			2.0		
重复性限 r (mg/L)		0.04			0.24			0.23		
再现性限 R (mg/L)		0.07			0.34			1.03		

小结：碳酸盐梯度淋洗体系，3个实验室分别对丙烯酸浓度为0.25 mg/L、5.00 mg/L和18.0 mg/L的统一标准样品进行了6次重复测定：实验室内相对标准偏差范围分别为2.1%~9.5%，1.0%~2.7%，0.28%~0.54%；实验室间相对标准偏差分别为8.8%、1.9%、2.0%；重复性限分别为0.04 mg/L, 0.24 mg/L, 0.23 mg/L；再现性限分别为0.07 mg/L, 0.34 mg/L, 1.03 mg/L。

表 A. 2-2-3 氢氧根梯度淋洗体系标准样品精密度测试数据汇总表

实验室编号		浓度 1 (0.25 mg/L)			浓度 2 (5.00 mg/L)			浓度 3 (18.0 mg/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 (mg/L)	7	0.23	0.0052	2.3	5.22	0.018	0.34	17.9	0.041	0.23
	8	0.27	0.0041	1.5	5.16	0.014	0.27	18.4	0	0
	9	0.25	0.0052	2.1	5.08	0.0082	0.16	17.9	0	0
	10	0.24	0.0082	3.4	5.20	0.039	0.75	18.7	0.17	0.91
	11	0.23	0.0041	1.8	5.11	0.0041	0.80	17.4	0.055	0.32
	12	0.24	0	0	4.95	0.0089	0.18	17.5	0.041	0.23

平均值 \bar{x} (mg/L)	0.24	5.12	18.0
标准偏差 S (mg/L)	0.015	0.099	0.50
相对标准偏差 RSD (%)	6.2	1.9	2.8
重复性限 r (mg/L)	0.01	0.05	0.21
再现性限 R (mg/L)	0.04	0.28	1.43

小结：氢氧根梯度淋洗体系，6个实验室分别对丙烯酸浓度为0.25 mg/L、5.00 mg/L和18.0 mg/L的统一标准样品进行了6次重复测定：实验室内相对标准偏差范围分别为0%~3.4%，0.16%~0.80%，0%~0.91%；实验室间相对标准偏差分别为6.2%、1.9%、2.8%；重复性限分别为0.01 mg/L，0.05 mg/L，0.21 mg/L；再现性限分别为0.04 mg/L，0.28 mg/L，1.43 mg/L。

表 A. 2-2-4 标准样品精密度测试数据汇总表

实验室编号		浓度 1 (0.25 mg/L)			浓度 2 (5.00 mg/L)			浓度 3 (18.0 mg/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 (mg/L)	碳酸盐 等度淋 洗体系	1	0.26	0.014	5.4	4.57	0.077	1.7	16.6	1.1	6.6
		2	0.26	0.010	3.8	4.99	0.059	1.2	17.9	0.052	0.29
		3	0.23	0.023	10	4.68	0.086	1.8	18.4	0.041	0.22
		4	0.22	0.0084	3.8	5.05	0.13	2.6	18.0	0.052	0.29
		5	0.24	0.014	5.8	4.99	0.13	2.6	17.9	0	0
		6	0.26	0.0052	2.0	5.05	0.067	1.3	19.2	0.40	2.1
	7	0.25	0.0041	1.6	5.27	0.090	1.7	17.8	0.17	0.96	
	碳酸盐 梯度淋 洗体系	3	0.22	0.021	9.5	4.84	0.056	1.2	18.4	0.10	0.54
		5	0.26	0.0055	2.1	5.02	0.052	1.0	18.6	0.052	0.28
		7	0.25	0.0063	2.5	4.89	0.13	2.7	17.9	0.082	0.46
	氢氧根 梯度淋 洗体系	7	0.23	0.0052	2.3	5.22	0.018	0.34	17.9	0.041	0.23
		8	0.27	0.0041	1.5	5.16	0.014	0.27	18.4	0	0
9		0.25	0.0052	2.1	5.08	0.0082	0.16	17.9	0	0	
10		0.24	0.0082	3.4	5.20	0.039	0.75	18.7	0.17	0.91	
11		0.23	0.0041	1.8	5.11	0.0041	0.80	17.4	0.055	0.32	
12	0.24	0	0	4.95	0.0089	0.18	17.5	0.041	0.23		
平均值 \bar{x} (mg/L)		0.24			5.00			18.0			
标准偏差 S (mg/L)		0.015			0.19			0.60			
相对标准偏差 RSD (%)		6.2			3.8			3.3			
重复性限 r (mg/L)		0.03			0.13			0.83			
再现性限 R (mg/L)		0.05			0.54			1.85			

结论：12个实验室分别对丙烯酸浓度为0.25 mg/L、5.00 mg/L和18.0 mg/L的统一标准样品进行了6次重复测定：实验室内相对标准偏差范围分别为0%~10%，0.16%~2.7%，0%~6.6%；实验室间相对标准偏差分别为6.2%，3.8%，3.3%；重复性限分别为0.03 mg/L，0.13 mg/L，0.83 mg/L；再现性限分别为0.05 mg/L，0.54 mg/L，1.85 mg/L。

A. 2. 2. 2 实际样品精密度测试数据汇总

表 A. 2-2-5 碳酸盐等度淋洗体系实际样品精密度测试数据汇总表

实验室编号	地下水		地表水		生活污水		工业废水 1		工业废水 2		
	\bar{x}_i	RSD_i (%)	\bar{x}_i	RSD_i (%)	\bar{x}_i	RSD_i (%)	\bar{x}_i	RSD_i (%)	\bar{x}_i	RSD_i (%)	
测定结果 (mg/L)	1	0.48	10	0.46	6.1	4.66	2.4	3.11	1.3	3.44	1.5
	2	0.52	18	0.48	12	5.18	4.4	0.56	7.0	2.48	2.4
	3	0.46	2.8	0.50	3.8	4.86	0.18	0.24	3.4	0.19	2.7
	4	0.47	3.8	0.44	1.9	4.76	0.59	0.80	0.51	0.33	2.5
	5	0.56	4.3	0.59	4.1	5.55	0.58	2.09	0.57	3.30	3.6
	6	0.55	1.4	0.55	0.95	4.42	5.0	3.44	1.6	4.52	1.1
	7	0.48	1.1	0.50	0.82	5.04	2.2	1.84	5.3	5.21	0.10

小结：碳酸盐等度淋洗体系，7 个实验室对丙烯酸加标浓度分别为 0.50 mg/L、0.50 mg/L、5.00 mg/L 的地下水样品、地表水样品、生活污水样品，以及平均测定浓度范围为 0.19 mg/L~5.21 mg/L 的工业废水（石化废水）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%~18%，0.82%~12%，0.18%~5.0%，0.10%~7.0%。

表 A. 2-2-6 碳酸盐梯度淋洗体系实际样品精密度测试数据汇总表

实验室编号	地下水		地表水		生活污水		工业废水 1		工业废水 2		
	\bar{x}_i	RSD_i (%)	\bar{x}_i	RSD_i (%)	\bar{x}_i	RSD_i (%)	\bar{x}_i	RSD_i (%)	\bar{x}_i	RSD_i (%)	
测定结果 (mg/L)	3	0.50	2.6	0.50	2.0	4.86	0.18	0.23	0	0.17	3.1
	5	0.49	0.84	0.42	3.1	4.56	5.9	0.64	1.2	2.02	2.8
	7	0.43	1.2	0.43	1.2	4.95	0.26	2.11	0.47	5.04	0.081

小结：碳酸盐梯度淋洗体系，3 个实验室对丙烯酸加标浓度分别为 0.50 mg/L、0.50 mg/L、5.00 mg/L 的地下水样品、地表水样品、生活污水样品，以及平均测定浓度范围为 0.17 mg/L~5.04 mg/L 的工业废水（石化废水）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 0.84%~2.6%，1.2%~3.1%，0.18%~5.9%，0%~3.1%。

表 A. 2-2-7 氢氧根梯度淋洗体系实际样品精密度测试数据汇总表

实验室编号	地下水		地表水		生活污水		工业废水 1		工业废水 2		
	\bar{x}_i	RSD_i (%)	\bar{x}_i	RSD_i (%)	\bar{x}_i	RSD_i (%)	\bar{x}_i	RSD_i (%)	\bar{x}_i	RSD_i (%)	
测定结果 (mg/L)	7	0.49	0.84	0.50	1.0	5.28	0.59	2.30	0.27	5.27	0.40
	8	0.43	0.95	0.42	0	4.96	0.44	2.00	2.8	2.42	0.45
	9	0.53	0.98	0.56	0.93	4.49	0.27	7.87	0	9.70	0.42
	10	0.51	1.0	0.51	1.0	5.43	0.26	2.31	0.35	1.24	4.3
	11	0.49	3.1	0.53	0	5.11	0.10	0.78	0	6.18	3.2
	12	0.49	2.7	0.48	1.7	5.18	0.95	0.50	0.82	0.40	1.4

小结：氢氧根梯度淋洗体系，6 个实验室对丙烯酸加标浓度分别为 0.50 mg/L、0.50 mg/L、5.00 mg/L 的地下水样品、地表水样品、生活污水样品，以及平均测定浓度范围为 0.40 mg/L~

9.70 mg/L 的工业废水（石化废水）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 0.84%~3.1%，0%~1.7%，0.10%~0.95%，0%~4.3%。

表 A. 2-2-8 实际样品精密度测试数据汇总表

实验室编号		地下水		地表水		生活污水		工业废水 1		工业废水 2		
		\bar{x}_i	RSD_i (%)	\bar{x}_i	RSD_i (%)	\bar{x}_i	RSD_i (%)	\bar{x}_i	RSD_i (%)	\bar{x}_i	RSD_i (%)	
测定结果 (mg/L)	碳酸盐等度淋洗体系	1	0.48	10	0.46	6.1	4.66	2.4	3.11	1.3	3.44	1.5
		2	0.52	18	0.48	12	5.18	4.4	0.56	7.0	2.48	2.4
		3	0.46	2.8	0.50	3.8	4.86	0.18	0.24	3.4	0.19	2.7
		4	0.47	3.8	0.44	1.9	4.76	0.59	0.80	0.51	0.33	2.5
		5	0.56	4.3	0.59	4.1	5.55	0.58	2.09	0.57	3.30	3.6
		6	0.55	1.4	0.55	0.95	4.42	5.0	3.44	1.6	4.52	1.1
		7	0.48	1.1	0.50	0.82	5.04	2.2	1.84	5.3	5.21	0.10
	碳酸盐梯度淋洗体系	3	0.50	2.6	0.50	2.0	4.86	0.18	0.23	0	0.17	3.1
		5	0.49	0.84	0.42	3.1	4.56	5.9	0.64	1.2	2.02	2.8
		7	0.43	1.2	0.43	1.2	4.95	0.26	2.11	0.47	5.04	0.081
	氢氧根梯度淋洗体系	7	0.49	0.84	0.50	1.0	5.28	0.59	2.30	0.27	5.27	0.40
		8	0.43	0.95	0.42	0	4.96	0.44	2.00	2.8	2.42	0.45
		9	0.53	0.98	0.56	0.93	4.49	0.27	7.87	0	9.70	0.42
		10	0.51	1.0	0.51	1.0	5.43	0.26	2.31	0.35	1.24	4.3
		11	0.49	3.1	0.53	0	5.11	0.10	0.78	0	6.18	3.2
12		0.49	2.7	0.48	1.7	5.18	0.95	0.50	0.82	0.40	1.4	

结论：12 个实验室对丙烯酸加标浓度分别为 0.50 mg/L、0.50 mg/L、5.00 mg/L 的地下水样品、地表水样品、生活污水样品，以及平均测定浓度范围为 0.17 mg/L~9.70 mg/L 的工业废水（石化废水）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 0.84%~18%，0%~12%，0.10%~5.9%，0%~7.0%。

A. 2.3 方法正确度测试数据汇总

A. 2.3.1 标准样品方法正确度测试数据汇总

表 A. 2-3-1 碳酸盐等度淋洗体系标准样品正确度测试数据汇总表

实验室编号		浓度 1 (0.25 mg/L)		浓度 2 (5.00 mg/L)		浓度 3 (18.0 mg/L)	
		\bar{x}_i	RE (%)	\bar{x}_i	RE (%)	\bar{x}_i	RE (%)
测定结果 (mg/L)	1	0.26	4.0	4.57	-8.6	16.6	-7.8
	2	0.26	4.0	4.99	-0.20	17.9	-0.56
	3	0.23	-8.0	4.68	-6.4	18.4	2.2
	4	0.22	-12	5.05	1.0	18.0	0
	5	0.24	-4.0	4.99	-0.20	17.9	-0.56
	6	0.26	4.0	5.05	1.0	19.2	6.7
	7	0.25	0	5.27	5.4	17.8	-1.1

\overline{RE} (%)	-1.7	-1.1	-0.16
$S_{\overline{RE}}$ (%)	6.5	4.8	4.3
相对误差最终值 (%)	-1.7±13	-1.1±9.6	-0.16±8.6

小结：碳酸盐等度淋洗体系，7个实验室分别对含丙烯酸浓度为0.25 mg/L、5.00 mg/L和18.0 mg/L的统一标准样品进行了6次重复测定：相对误差分别为-12%~4.0%，-8.6%~5.4%，-7.8%~6.7%；相对误差最终值分别为-1.7%±13%，-1.1%±9.6%，-0.16%±8.6%。

表 A. 2-3-2 碳酸盐梯度淋洗体系标准样品正确度测试数据汇总表

实验室编号		浓度 1 (0.25 mg/L)		浓度 2 (5.00 mg/L)		浓度 3 (18.0 mg/L)	
		\overline{x}_i	RE (%)	\overline{x}_i	RE (%)	\overline{x}_i	RE (%)
测定结果 (mg/L)	3	0.22	-12	4.84	-3.2	18.4	2.2
	5	0.26	4.0	5.02	0.40	18.6	3.3
	7	0.25	0	4.89	-2.2	17.9	-0.56
\overline{RE} (%)		-2.7		-1.7		1.6	
$S_{\overline{RE}}$ (%)		8.3		1.9		2.0	
相对误差最终值 (%)		-2.7±17		-1.7±3.8		1.6±4.0	

小结：碳酸盐梯度淋洗体系，3个实验室分别对含丙烯酸浓度为0.25 mg/L、5.00 mg/L和18.0 mg/L的统一标准样品进行了6次重复测定：相对误差分别为-12%~4.0%，-3.2%~0.40%，-0.56%~3.3%；相对误差最终值分别为-2.7%±17%，-1.7%±3.8%，1.6%±4.0%。

表 A. 2-3-3 氢氧根梯度淋洗体系标准样品正确度测试数据汇总表

实验室编号		浓度 1 (0.25 mg/L)		浓度 2 (5.00 mg/L)		浓度 3 (18.0 mg/L)	
		\overline{x}_i	RE (%)	\overline{x}_i	RE (%)	\overline{x}_i	RE (%)
测定结果 (mg/L)	7	0.23	-8.0	5.22	4.4	17.9	-0.56
	8	0.27	8.0	5.16	3.2	18.4	2.2
	9	0.25	0	5.08	1.6	17.9	-0.56
	10	0.24	-4.0	5.20	4.0	18.7	3.9
	11	0.23	-8.0	5.11	2.2	17.4	-3.3
	12	0.24	-4.0	4.95	-1.0	17.5	-2.8
\overline{RE} (%)		-2.7		2.4		-0.19	
$S_{\overline{RE}}$ (%)		6.0		2.0		2.8	
相对误差最终值 (%)		-2.7±12		2.4±4.0		-0.19±5.6	

小结：氢氧根梯度淋洗体系，6个实验室分别对含丙烯酸浓度为0.25 mg/L、5.00 mg/L和18.0 mg/L的统一标准样品进行了6次重复测定：相对误差分别为-8.0%~8.0%，-1.0%~4.4%，-3.3%~3.9%；相对误差最终值分别为-2.7%±12%，2.4%±4.0%，-0.19%±5.6%。

表 A. 2-3-4 标准样品正确度测试数据汇总表

实验室编号		浓度 1 (0.25 mg/L)		浓度 2 (5.00 mg/L)		浓度 3 (18.0 mg/L)	
		\overline{x}_i	RE (%)	\overline{x}_i	RE (%)	\overline{x}_i	RE (%)

测定结果 (mg/L)	碳酸盐等 度淋洗体 系	1	0.26	4.0	4.57	-8.6	16.6	-7.8
		2	0.26	4.0	4.99	-0.20	17.9	-0.56
		3	0.23	-8.0	4.68	-6.4	18.4	2.2
		4	0.22	-12	5.05	1.0	18.0	0
		5	0.24	-4.0	4.99	-0.20	17.9	-0.56
		6	0.26	4.0	5.05	1.0	19.2	6.7
		7	0.25	0	5.27	5.4	17.8	-1.1
	碳酸盐梯 度淋洗体 系	3	0.22	-12	4.84	-3.2	18.4	2.2
		5	0.26	4.0	5.02	0.40	18.6	3.3
		7	0.25	0	4.89	-2.2	17.9	-0.56
	氢氧根梯 度淋洗体 系	7	0.23	-8.0	5.22	4.4	17.9	-0.56
		8	0.27	8.0	5.16	3.2	18.4	2.2
		9	0.25	0	5.08	1.6	17.9	-0.56
		10	0.24	-4.0	5.20	4.0	18.7	3.9
		11	0.23	-8.0	5.11	2.2	17.4	-3.3
12		0.24	-4.0	4.95	-1.0	17.5	-2.8	
\overline{RE} (%)		-2.2		0.088		0.17		
$S_{\overline{RE}}$ (%)		6.2		3.8		3.3		
相对误差最终值 (%)		-2.2±12		0.088±7.6		0.17±6.6		

结论：12 个实验室分别对丙烯酸浓度为 0.25 mg/L、5.00 mg/L 和 18.0 mg/L 的统一标准样品进行了 6 次重复测定：相对误差分别为-12%~8.0%，-8.6%~5.4%，-7.8%~6.7%；相对误差最终值分别为-2.2%±12%，0.088%±7.6%，0.17%±6.6%。

A. 2. 3. 2 实际样品方法正确度测试数据汇总

表 A. 2-3-5 碳酸盐等度淋洗体系实际样品加标测试数据汇总表

实验室编号		地下水	地表水	生活污水	工业废水 1	工业废水 2
		P (%)	P (%)	P (%)	P (%)	P (%)
测定结果 (mg/L)	1	96.0	92.0	93.2	84.4	95.0
	2	104	96.0	104	82.0	83.9
	3	92.0	100	97.2	96.0	104
	4	94.0	88.0	95.2	100	95.4
	5	112	118	111	98.8	90.7
	6	110	110	88.4	114	104
	7	96.0	100	101	104	95.8
\overline{P} (%)		101	101	98.6	97.0	95.5
$S_{\overline{P}}$ (%)		8.1	10	7.5	11	7.1

小结：碳酸盐等度淋洗体系，7 个实验室对丙烯酸加标浓度分别为 0.50 mg/L、0.50 mg/L、5.00 mg/L 的地下水样品、地表水样品、生活污水样品，以及平均测定浓度范围为 0.19 mg/L~5.21 mg/L，加标浓度范围为 0.25 mg/L~6.00 mg/L 的工业废水（石化废水）样品进行了 6 次重复测定：加标回收率范围分别为 92.0%~112%，88.0%~118%，88.4%~111%，82.0%~

114%。

表 A. 2-3-6 碳酸盐梯度淋洗体系实际样品加标测试数据汇总表

实验室编号		地下水	地表水	生活污水	工业废水 1	工业废水 2
		P (%)	P (%)	P (%)	P (%)	P (%)
测定结果 (mg/L)	3	100	100	97.2	100	104
	5	98.0	84.0	91.2	90.0	98.5
	7	86.0	86.0	99.0	90.8	91.4
\bar{P} (%)		94.7	90.0	95.8	93.6	98.0
$S_{\bar{P}}$ (%)		7.6	8.7	4.1	5.6	6.3

小结: 碳酸盐梯度淋洗体系, 3 个实验室对丙烯酸加标浓度分别为 0.50 mg/L、0.50 mg/L、5.00 mg/L 的地下水样品、地表水样品、生活污水样品, 以及平均测定浓度范围为 0.17 mg/L~5.04 mg/L, 加标浓度范围为 0.25 mg/L~5.00 mg/L 的工业废水 (石化废水) 样品进行了 6 次重复测定: 加标回收率范围分别为 86.0%~100%, 84.0%~100%, 91.2%~99.0%, 90.0%~104%。

表 A. 2-3-7 氢氧根梯度淋洗体系实际样品加标测试数据汇总表

实验室编号		地下水	地表水	生活污水	工业废水 1	工业废水 2
		P (%)	P (%)	P (%)	P (%)	P (%)
测定结果 (mg/L)	7	98.0	100	106	95.5	96.6
	8	86.0	84.0	99.2	101	100
	9	106	112	89.8	82.9	83.0
	10	102	102	109	106	106
	11	98.0	106	102	99.5	102
	12	98.0	96.0	104	115	94.0
\bar{P} (%)		98.0	100	102	100	96.9
$S_{\bar{P}}$ (%)		6.7	9.5	6.7	11	8.0

小结: 氢氧根梯度淋洗体系, 6 个实验室对丙烯酸加标浓度分别为 0.50 mg/L、0.50 mg/L、5.00 mg/L 的地下水样品、地表水样品、生活污水样品, 以及平均测定浓度范围为 0.40 mg/L~9.70 mg/L, 加标浓度范围为 0.40 mg/L~10.0 mg/L 的工业废水 (石化废水) 样品进行了 6 次重复测定: 加标回收率范围分别为 86.0%~106%, 84.0%~112%, 89.8%~109%, 82.9%~115%。

表 A. 2-3-8 实际样品加标测试数据汇总表

实验室编号			地下水	地表水	生活污水	工业废水 1	工业废水 2
			P (%)	P (%)	P (%)	P (%)	P (%)
测定结果 (mg/L)	碳酸盐 梯度淋 洗体系	1	96.0	92.0	93.2	84.4	95.0
		2	104	96.0	104	82.0	83.9
		3	92.0	100	97.2	96.0	104
		4	94.0	88.0	95.2	100	95.4

		5	112	118	111	98.8	90.7
		6	110	110	88.4	114	104
		7	96.0	100	101	104	95.8
	碳酸盐 梯度淋 洗体系	3	100	100	97.2	100	104
		5	98.0	84.0	91.2	90.0	98.5
		7	86.0	86.0	99.0	90.8	91.4
	氢氧根 梯度淋 洗体系	7	98.0	100	106	95.5	96.6
		8	86.0	84.0	99.2	101	100
		9	106	112	89.8	82.9	83.0
		10	102	102	109	106	106
		11	98.0	106	102	99.5	102
		12	98.0	96.0	104	115	94.0
\bar{P} (%)		98.5	98.4	99.2	97.5	96.5	
S_p (%)		7.3	10	6.7	9.9	6.9	

结论：12 个实验室对丙烯酸加标浓度分别为 0.50 mg/L、0.50 mg/L、5.00 mg/L 的地下水样品、地表水样品、生活污水样品，以及平均测定浓度范围为 0.17 mg/L~9.70 mg/L，加标浓度范围为 0.25 mg/L~10.0 mg/L 的工业废水（石化废水）样品进行了 6 次重复测定：加标回收率范围分别为 86.0%~112%，84.0%~118%，88.4%~111%，82.0%~115%。

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	碳酸盐等度淋洗体系	碳酸盐梯度淋洗体系	氢氧根梯度淋洗体系
1	ND	/	/
2	ND	/	/
3	ND	ND	/
4	ND	/	/
5	ND	ND	/
6	ND	/	/
7	ND	ND	ND
8	/	/	ND
9	/	/	ND
10	/	/	ND
11	/	/	ND
12	/	/	ND

结论：不同仪器条件下碳酸盐等度淋洗、碳酸盐梯度淋洗、氢氧根梯度三种淋洗液体系的实验室空白均低于方法检出限，因此本标准拟规定每 20 个或每批次样品（少于 20 个），应至少做一个空白试样分析，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. 2-4-2 校准控制指标数据汇总表

实验室编号	校准曲线相关系数			中间点浓度测定相对误差 (%)		
	碳酸盐等度淋洗体系	碳酸盐梯度淋洗体系	氢氧根梯度淋洗体系	碳酸盐等度淋洗体系	碳酸盐梯度淋洗体系	氢氧根梯度淋洗体系
1	0.9999	/	/	-8.6	/	/
2	0.9999	/	/	-0.2	/	/
3	0.9999	0.9997	/	-6.4	-3.2	/
4	0.9999	/	/	1.0	/	/
5	0.9992	0.9994	/	-0.2	0.4	/
6	0.9993	/	/	1.0	/	/
7	0.9995	0.9999	0.9997	5.4	-2.2	4.4
8	/	/	0.9998	/	/	3.2
9	/	/	0.9999	/	/	1.6
10	/	/	0.9998	/	/	3.8
11	/	/	0.9996	/	/	2.2
12	/	/	0.9999	/	/	-1.0

结论：本标准曲线浓度范围为 0.25 mg/L~20.0 mg/L，不同品牌型号仪器、不同淋洗液体系因性能不同而灵敏度各异。验证结果表明，不同仪器条件下测得的碳酸盐等度淋洗、碳酸盐梯度淋洗、氢氧根梯度三种淋洗液体系标准曲线的线性系数均 ≥ 0.999 ，因此本标准拟规定标准曲线应至少包含 6 个浓度点（含零浓度点），线性相关系数应 ≥ 0.999 。

不同仪器条件下碳酸盐等度淋洗、碳酸盐梯度淋洗、氢氧根梯度三种淋洗液体系中间点测定的相对误差范围为-8.6%~5.4%，因此本标准拟规定每 20 个或每批次样品（少于 20 个）应至少分析一个标准曲线中间点浓度的标准溶液，其测定结果与标准曲线该点浓度之间的相对误差应在 $\pm 10\%$ 以内，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	相对偏差 (%)					
	地下水	地表水	生活污水	工业废水 1	工业废水 2	
碳酸盐等度淋洗体系	1	12	8.5	2.8	1.8	1.7
	2	12	15	6.6	8.9	2.8
	3	3.2	5.0	0.21	4.3	2.6
	4	5.3	2.3	0.63	0.63	3.0
	5	5.3	5.2	0.72	0.72	4.6
	6	1.8	0.90	7.2	2.2	1.4
	7	1.0	1.0	2.8	6.6	0.10

碳酸盐梯度淋洗体系	3	3.0	2.0	0.21	0	2.9
	5	1.0	3.6	6.7	1.6	3.2
	7	1.1	1.1	0.40	0.71	0.10
氢氧根梯度淋洗体系	7	1.0	1.0	0.85	0.22	0.47
	8	1.2	0	0.50	3.5	0.41
	9	0.93	0.90	0.33	0	0.57
	10	0.97	0.97	0.37	0.65	0.56
	11	4.1	0	0.10	0	4.0
	12	3.0	1.1	1.3	0.99	1.2

结论：不同仪器条件下碳酸盐等度淋洗、碳酸盐梯度淋洗、氢氧根梯度三种淋洗液体系平行样测定的相对偏差范围为 0%~15%，因此本标准拟规定每 20 个或每批次样品（少于 20 个）至少测定一个平行样，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

结论：根据表 A.2-3-8，不同仪器条件下碳酸盐等度淋洗、碳酸盐梯度淋洗、氢氧根梯度三种淋洗液体系测定的加标回收率范围为 82.0%~118%，因此本标准拟规定每 20 个或每批次样品（少于 20 个）至少测定一个基体加标样，加标回收率应控制在 80%~120%之间。

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 检出限

12 个验证实验室测定丙烯酸的方法检出限最大值分别为 0.08 mg/L（碳酸盐等度淋洗体系）、0.03 mg/L（碳酸盐梯度淋洗体系）、0.04 mg/L（氢氧根梯度淋洗体系）；测定下限分别为 0.32 mg/L（碳酸盐等度淋洗体系）、0.12 mg/L（碳酸盐梯度淋洗体系）、0.16 mg/L（氢氧根梯度淋洗体系）。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 25 μ l 时，丙烯酸的方法检出限为 0.08mg/L，测定下限为 0.32 mg/L。

A. 3. 2. 2 精密度

12 个实验室分别对丙烯酸浓度为 0.25 mg/L、5.00 mg/L 和 18.0 mg/L 的统一标准样品进行了 6 次重复测定：实验室内相对标准偏差范围分别为 0%~10%，0.16%~2.7%，0%~6.6%；实验室间相对标准偏差分别为 6.2%，3.8%，3.3%；重复性限分别为 0.03 mg/L，0.13 mg/L，0.83 mg/L；再现性限分别为 0.05 mg/L，0.54 mg/L，1.85 mg/L。

12 个实验室对丙烯酸加标浓度分别为 0.50 mg/L、0.50 mg/L、5.00 mg/L 的地下水样品、地表水样品、生活污水样品，以及平均测定浓度范围为 0.17 mg/L~9.70 mg/L 的工业废水样品进行了 6 次重复测定：实验室内相对标准偏差范围分别为 0.84%~18%，0%~12%，0.10%~5.9%，0%~7.0%。

不同淋洗液体系方法精密度结果详见表 A.3-2-1。

表 A. 3-2-1 方法精密度

淋洗液类型	样品类型	浓度(mg/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 (mg/L)	再现性限 (mg/L)
碳酸盐等度淋洗体系	标准样品	0.25	1.6~10	6.4	0.04	0.06
		5.00	1.2~2.6	4.9	0.27	0.71
		18.0	0~6.6	4.3	1.25	2.46
	地下水加标	0.50	1.1~18	/	/	/
	地表水加标	0.50	0.82~12	/	/	/
	生活污水加标	5.00	0.18~5.0	/	/	/
	工业废水	0.19~5.21	0.10~7.0	/	/	/
碳酸盐梯度淋洗体系	标准样品	0.25	2.1~9.5	8.8	0.04	0.07
		5.00	1.0~2.7	1.9	0.24	0.34
		18.0	0.28~0.54	2.0	0.23	1.03
	地下水加标	0.50	0.84~2.6	/	/	/
	地表水加标	0.50	1.2~3.1	/	/	/
	生活污水加标	5.00	0.18~5.9	/	/	/
	工业废水	0.17~5.04	0~3.1	/	/	/
氢氧根梯度淋洗体系	标准样品	0.25	0~3.4	6.2	0.01	0.04
		5.00	0.16~0.80	1.9	0.05	0.28
		18.0	0~0.91	2.8	0.21	1.43
	地下水加标	0.50	0.84~3.1	/	/	/
	地表水加标	0.50	0~1.7	/	/	/
	生活污水加标	5.00	0.10~0.95	/	/	/
	工业废水	0.40~9.70	0~4.3	/	/	/

A. 3. 2. 3 正确度

12 个实验室分别对含丙烯酸浓度为 0.25 mg/L、5.00 mg/L 和 18.0 mg/L 的统一标准样品进行了 6 次重复测定：相对误差分别为-12%~8.0%，-8.6%~5.4%，-7.8%~6.7%；相对误差最终值分别为-2.2%±12%，0.088%±7.6%，0.17%±6.6%。

12 个实验室对丙烯酸加标浓度分别为 0.50 mg/L、0.50 mg/L、5.00 mg/L 的地下水样品、地表水样品、生活污水样品，以及平均测定浓度范围为 0.17 mg/L~9.70 mg/L，加标浓度范围为 0.25 mg/L~10.0 mg/L 的工业废水样品进行了 6 次重复测定：加标回收率范围分别为 86.0%~112%，84.0%~118%，88.4%~111%，82.0%~115%。

不同淋洗液体系方法正确度结果详见表 A.3-2-2 和表 A.3-2-3。

表 A. 3-2-2 方法正确度（标准样品）

体系	浓度 (mg/L)	相对误差 (%)	相对误差最终值 (%)
碳酸盐等度淋洗体系	0.25	-12~4.0	-1.7±13
	5.00	-8.6~5.4	-1.1±9.6
	18.0	-7.8~6.7	-0.16±8.6
碳酸盐梯度淋洗体系	0.25	-12~4.0	-2.7±17

	5.00	-3.2~0.40	-1.7±3.8
	18.0	-0.56~3.3	1.6±4.0
氢氧根梯度淋洗体系	0.25	-8.0~8.0	-2.7±12
	5.00	-1.0~4.4	2.4±4.0
	18.0	-3.3~3.9	-0.19±5.6

表 A. 3-2-3 方法正确度（实际样品）

体系	样品类型	原始浓度 (mg/L)	加标浓度 (mg/L)	加标回收率 (%)
碳酸盐等度淋洗体系	地下水加标	ND	0.50	92.0~112
	地表水加标	ND	0.50	88.0~118
	生活污水加标	ND	5.00	88.4~111
	工业废水	0.19~5.21	0.25~6.00	82.0~114
碳酸盐梯度淋洗体系	地下水加标	ND	0.50	86.0~100
	地表水加标	ND	0.50	84.0~100
	生活污水加标	ND	5.00	91.2~99.0
	工业废水	0.17~5.04	0.25~5.00	90.0~104
氢氧根梯度淋洗体系	地下水加标	ND	0.50	86.0~106
	地表水加标	ND	0.50	84.0~112
	生活污水加标	ND	5.00	89.8~109
	工业废水	0.40~9.70	0.40~10.0	82.9~115

注：“ND”代表样品中丙烯酸含量低于方法检出限。

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 1 验证报告表 A.2-4-1，不同仪器条件下碳酸盐等度、碳酸盐梯度、氢氧根梯度三种淋洗液体系的实验室空白均低于方法检出限，因此本标准拟规定每 20 个或每批次样品（少于 20 个），应至少做一个空白试样分析，空白试样测定结果应低于方法检出限。

(2) 标准曲线

根据附 1 验证报告表 A.2-4-2，三种淋洗液体系标准曲线的线性系数均 ≥ 0.999 ，因此本标准拟规定标准曲线应至少包含 6 个浓度点（含零浓度点），线性相关系数应 ≥ 0.999 。

根据附 1 验证报告表 A.2-4-2，三种淋洗液体系中间点测定的相对误差范围为-8.6%~5.4%，因此本标准拟规定每 20 个或每批次样品（少于 20 个）应至少分析一个标准曲线中间点浓度的标准溶液，其测定结果与标准曲线该点浓度之间的相对误差应在 $\pm 10\%$ 以内，否则应重新建立标准曲线。

(3) 准确度

根据附 1 验证报告表 A.2-4-3, 三种淋洗液体系平行样测定的相对偏差范围为 0%~15%, 因此本标准拟规定每 20 个或每批次样品 (少于 20 个) 至少测定一个平行样, 平行样测定结果的相对偏差应在 $\pm 20\%$ 以内。

根据附 1 验证报告表 A.2-3-8, 三种淋洗液体系测定的加标回收率范围为 82.0%~118%, 因此本标准拟规定每 20 个或每批次样品 (少于 20 个) 至少测定一个基体加标样, 加标回收率应控制在 80%~120% 之间。或至少测定一个有证标准物质, 测定值应在其给出的不确定范围内。

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。