

附件 2



中华人民共和国国家环境保护标准

HJ □□□-201□

水质 可溶性阳离子的测定 离子色谱法

Water quality-Determination of water soluble cations-Ion chromatography

(征求意见稿)

201□-□□-□□发布

201□-□□-□□实施

环 境 保 护 部 发布

目 次

| | |
|-------------------------------|----|
| 前 言..... | ii |
| 1 适用范围..... | 1 |
| 2 规范性引用文件..... | 1 |
| 3 方法原理..... | 1 |
| 4 干扰和消除..... | 1 |
| 5 试剂和材料..... | 1 |
| 6 仪器和设备..... | 2 |
| 7 样品..... | 3 |
| 8 分析步骤..... | 3 |
| 9 结果计算与表示..... | 4 |
| 10 精密度和准确度..... | 5 |
| 11 质量保证和质量控制..... | 5 |
| 附录 A（资料性附录） 方法的精密度和准确度数据..... | 7 |

前 言

为贯彻《中华人民共和国环境保护法》和《中华人民共和国水污染防治法》，保护环境，保障人体健康，规范水质可溶性阳离子的测定方法，制定本标准。

本标准规定了测定水质可溶性阳离子的离子色谱法。

本标准为首次发布。

本标准的附录 A 为资料性附录。

本标准由环境保护部科技标准司组织制订。

本标准主要起草单位：甘肃省环境监测中心站。

本标准验证单位：厦门大学化学化工学院、广州大学分析测试中心、甘肃省嘉峪关市环境保护监测站、北京理化分析测试中心、内蒙古呼伦贝尔市环境监测站和甘肃省张掖市环境监测站。

本标准环境保护部 201□年□□月□□日批准。

本标准自 201□年□□月□□日起实施。

本标准由环境保护部解释。

水质 可溶性阳离子的测定 离子色谱法

1 适用范围

本标准规定了测定水质可溶性阳离子的离子色谱法。

本标准适用于地表水、地下水、饮用水、降水、生活污水和工业废水中六种可溶性阳离子 (Li^+ 、 Na^+ 、 NH_4^+ 、 K^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+}) 的测定。

当进样量为 25 μl 时, 本标准的方法检出限为: Li^+ 0.002mg/L、 Na^+ 0.011mg/L、 NH_4^+ 0.011mg/L、 K^+ 0.011mg/L、 Ca^{2+} 0.022mg/L 和 Mg^{2+} 0.011mg/L。测定下限分别为 Li^+ 0.008mg/L、 Na^+ 0.044mg/L、 NH_4^+ 0.044mg/L、 K^+ 0.044mg/L、 Ca^{2+} 0.088mg/L 和 Mg^{2+} 0.044mg/L。

2 规范性引用文件

本标准内容引用了下列文件或其中的条款。凡是不注明日期的引用文件, 其有效版本适用于本标准。

GB 13580.2 大气降水样品的采集与保存

GB 6682 分析实验室用水规格和试验方法

HJ/T 91 地表水和污水监测技术规范

HJ/T 164 地下水环境监测技术规范

HJ 493 水质 样品的保存和管理技术规定

HJ 494 水质 采样技术指导

HJ 495 水质 采样方案设计技术规定

3 方法原理

水质样品中的被测阳离子, 随甲烷磺酸淋洗液进入阳离子分离柱。根据离子交换树脂对各阳离子的不同亲和程度, 将被测离子分离, 经抑制器系统时将强电解的淋洗液转换为弱电解质溶液, 通过电导检测器进行检测, 根据相对保留时间定性, 峰面积或峰高定量。

4 干扰和消除

4.1 气泡会干扰和影响分离效果, 进入系统的淋洗液和样品溶液, 必须经过脱气处理。

4.2 有机物会缩短分离柱的使用寿命。含有机物的水样应通过螯合树脂或者固相萃取柱 OnGuard 进行净化处理。

5 试剂和材料

除非另有说明, 分析时均使用优级纯试剂, 实验用水为新制备的电阻率大于 18.0 $\text{M}\Omega\cdot\text{cm}$ 去离子水, 并经过 0.45 μm 微孔滤膜过滤和脱气处理。

5.1 淋洗贮备液: $c=1.00\text{mol/L}$

移取 32.36ml 甲烷磺酸 (优级纯) 溶于适量水中, 然后移至 500ml 容量瓶中, 用水稀释至标线, 混匀。贮存于聚乙烯塑料瓶中, 于冰箱 4 $^{\circ}\text{C}$ 内避光保存。

5.2 淋洗使用液: $c=20\text{mmol/L}$

移取 20.00ml 淋洗贮备液 (5.1) 于 1000ml 容量瓶中, 用水稀释至标线, 混匀。贮存于聚乙烯塑料瓶中, 此淋洗使用液应每隔 3 天重新配制一次。

5.3 锂标准贮备液: $\rho(\text{Li}^+) = 1000\text{mg/L}$

称取 9.935 g 硝酸锂（试剂使用前，105℃±5℃烘干 2h）溶于水中，然后移至 1000ml 容量瓶中，用水稀释至标线，混匀。贮存于聚乙烯瓶中，0℃~4℃条件下，可保存一年。也可使用市售有证标准物质（注意目标形态与浓度的换算，下同）。

5.4 钠标准贮备液： $\rho(\text{Na}^+) = 1000 \text{ mg/L}$

称取 3.697 g 硝酸钠（试剂使用前，105℃±5℃烘干 2h）溶于水中，然后移至 1000ml 容量瓶中，用水稀释至标线，混匀。贮存于聚乙烯瓶中，0℃~4℃条件下，可保存一年。

5.5 铵标准贮备液： $\rho(\text{NH}_4^+) = 1000 \text{ mg/L}$

称取 2.965g 氯化铵（试剂使用前，105℃±5℃烘干 2h）溶于水中，然后移至 1000ml 容量瓶中，用水稀释至标线，混匀。贮存于聚乙烯瓶中，0℃~4℃条件下，可保存一年。

5.6 钾标准贮备液： $\rho(\text{K}^+) = 1000 \text{ mg/L}$

称取 2.586 g 硝酸钾（试剂使用前，105℃±5℃烘干 2h）溶于水中，然后移至 1000ml 容量瓶中，用水稀释至标线，混匀。贮存于聚乙烯瓶中，0℃~4℃条件下，可保存一年。

5.7 钙标准贮备液： $\rho(\text{Ca}^{2+}) = 1000 \text{ mg/L}$

称取 5.892 g 硝酸钙（试剂使用前，干燥器中平衡 24h）溶于水中，然后移至 1000ml 容量瓶中，用水稀释至标线，混匀。贮存于聚乙烯瓶内，在 0℃~4℃条件下，可保存一年。

5.8 镁标准贮备液： $\rho(\text{Mg}^{2+}) = 1000 \text{ mg/L}$

称取 10.548g 硝酸镁（试剂使用前，干燥器中平衡 24h），溶于水中，然后移至 1000ml 容量瓶中，用水稀释至标线，混匀。贮存于聚乙烯瓶中，0℃~4℃条件下，可保存一年。

5.9 混合标准中间液

可以根据被测离子浓度范围、检测灵敏度，准确量取适量阳离子标准储备液，用水稀释定容，配制多种离子混合标准中间液。建议配制含有 Li^+ 4.00mg/L、 Na^+ 100.00mg/L、 NH_4^+ 100.00 mg/L、 K^+ 100.00mg/L、 Ca^{2+} 400.00mg/L、 Mg^{2+} 50.00mg/L 的混合标准中间液。即分别吸取 2.00 ml 锂标准贮备液（5.3）、50.00 ml 钠标准贮备液（5.4）、50.00ml 铵标准贮备液（5.5）、50.00 ml 钾标准贮备液（5.6）、200.00ml 钙标准贮备液（5.7）、25.00ml 镁标准贮备液（5.8）于 500ml 容量瓶中，用水稀释至标线。贮存于聚乙烯塑料瓶中，于冰箱内 4℃保存，可使用 1 个月。

5.10 混合标准使用液

吸取一定量的混合标准中间液（5.9）于 100ml 容量瓶中，用水稀释至标线，得到混合标准使用液。例如：吸取 50.00ml 混合标准中间液（5.9）于 100ml 容量瓶中，用水稀释至标线，得到阳离子混合标准使用液。则此混合标准使用液中，各种离子的浓度分别为 Li^+ 2.00mg/L、 Na^+ 50.00mg/L、 NH_4^+ 50.00mg/L、 K^+ 50.00mg/L、 Ca^{2+} 200.00mg/L、 Mg^{2+} 25.00mg/L。此溶液贮存于聚乙烯瓶中，置于 2℃~6℃可以稳定保存一周。

6 仪器和设备

6.1 离子色谱仪

离子色谱仪分析阳离子，应由下列主要部件组成。

6.1.1 淋洗液泵。

6.1.2 阳离子分离柱。

6.1.3 阳离子保护柱。

6.1.4 抑制设备或抑制系统。

- 6.1.5 电导检测器。
- 6.1.6 色谱数据记录、处理和存储系统。
- 6.2 样品预处理柱：可使用OnGuard RP柱、OnGuard Na柱或C18等柱；
- 6.3 样品瓶：40ml、80 ml 带盖的硬质玻璃或聚乙烯材质；
- 6.4 抽滤装置：0.45 μm 微孔滤膜过滤器及抽滤装置；
- 6.5 注射器：1ml 和 5ml；
- 6.6 针筒式微孔滤膜过滤器：规格为 0.22μm 或 0.45μmΦ13mm，配套注射器使用。
- 6.7 实验室一般常用仪器和设备。

7 样品

7.1 样品的采集和保存

按照 HJ/T 91 和 HJ/T 164 相关规定进行水样的采集。采集好的样品应尽快分析。如不能立即分析，应在 1~5°C 冷藏条件下避光保存，一般不加任何保存剂。降水样品的布点、采集按照 GB 13580.2 中的要求进行。不同被测离子的保存时间和容器材质要求，参见表 1。

表 1 水样保存条件和要求

| 阳离子 | 盛放容器的材质 | 保存时间 |
|------------------------------|------------|------|
| Li ⁺ | 聚乙烯瓶 | 1m |
| Na ⁺ | 聚乙烯瓶 | 1m |
| NH ₄ ⁺ | 聚乙烯瓶或硬质玻璃瓶 | 24h |
| K ⁺ | 聚乙烯瓶 | 1m |
| Ca ²⁺ | 聚乙烯瓶或硬质玻璃瓶 | 1m |
| Mg ²⁺ | 聚乙烯瓶或硬质玻璃瓶 | 1m |

7.2 试样的制备

对较为清洁饮用水、地下水、饮用水、降水等样品，在经过 0.45μm 滤膜过滤后可直接进入分析。对于含有有机物、重金属或过渡金属的污水，则应分别经过有效前处理柱（例如通过 OnGuard RP 柱或者 OnGuard Na 柱）和 0.45μm 微孔滤膜过滤后，再进样分析。也可采用其他成熟等效的制备方法。

7.3 空白试样的制备

用水代替样品，按照 7.2 步骤制备空白试样。

8 分析步骤

8.1 离子色谱分析参考条件

淋洗液浓度：0.020mol/L 甲烷磺酸；可自动清洗柱塞的输液泵，淋洗液流速：1.0ml/min；阳离子分离柱：粒径 8.5μm，丙烯酸为填料羧酸基功能基的分离柱（4×250mm），能兼容抑制型电导检测，或其他一次进样能充分分离六种阳离子的分离柱；阳离子保护柱（4×50 mm），能与其它分析柱配套的保护柱；连续自循环电解再生微膜抑制器或其他自再生电解微膜抑制器，抑制器电流：59mA；电导检测器，数字信号输出范围 0~15000 μS，分辨率小于 0.1nS；柱温：控制在 30°C±0.1；进样量：25μl。

不同型号仪器的最佳测定条件有所不同，可根据仪器使用说明书调至最佳工作状态。

8.2 校准

8.2.1 标准曲线绘制

根据被测样品的浓度配制适当浓度范围的校准溶液。例如，分别移取 5.00ml、10.00ml、20.00ml、30.00ml、50.00ml 混合标准使用液（5.10）至 5 个 100ml 容量瓶中，用水稀释至标线，混匀。配制成 5 种不同浓度的 6 种离子（ Li^+ 、 Na^+ 、 NH_4^+ 、 K^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} ）的标准系列，质量浓度见表 2。也可用微量移液器和相应容积的容量瓶配制。此标准溶液当天配制，当天使用。在参考色谱条件（8.1）下，依次从低浓度到高浓度测定，记录混合标准使用液的峰面积（或峰高）。以各阳离子的质量浓度（mg/L）为横坐标，峰面积（或峰高）为纵坐标，绘制校准曲线。

表 2 标准系列的质量浓度 单位:mg/L

| 目标物名称 | 标准系列 | | | | |
|------------------|-------|-------|-------|-------|-------|
| | 1# | 2# | 3# | 4# | 5# |
| Li^+ | 0.10 | 0.20 | 0.40 | 0.60 | 1.00 |
| Na^+ | 2.50 | 5.00 | 10.00 | 15.00 | 25.00 |
| NH_4^+ | 2.50 | 5.00 | 10.00 | 15.00 | 25.00 |
| K^+ | 2.50 | 5.00 | 10.00 | 15.00 | 25.00 |
| Ca^{2+} | 10.00 | 20.00 | 40.00 | 60.00 | 100.0 |
| Mg^{2+} | 1.25 | 2.50 | 5.00 | 7.50 | 12.50 |

8.2.2 标准色谱图

使用本方法参考色谱条件，完成的可溶性阳离子的标准色谱图，见图 1。

注：当色谱柱型号及淋洗液组成不同时淋洗顺序及保留时间会发生变化。

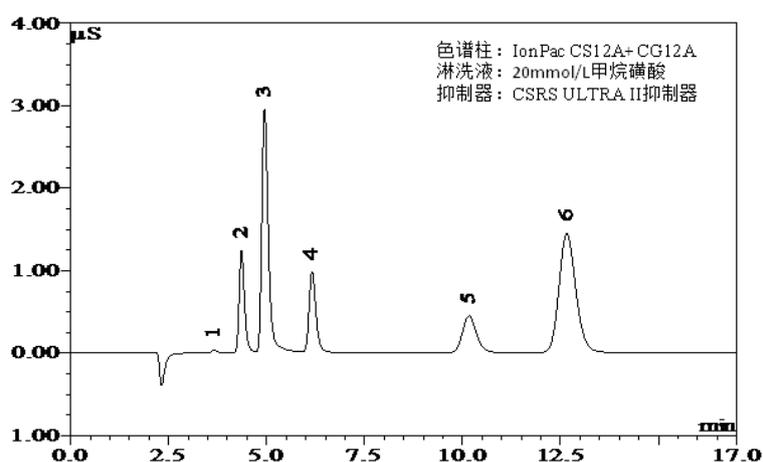


图 1 六种无机阳离子标准溶液色谱图

(1. Li^+ 、2. Na^+ 、3. NH_4^+ 、4. K^+ 、5. Mg^{2+} 、6. Ca^{2+})

8.3 测定

在与绘制校准曲线相同条件下测定试样。对于未知浓度的废水样品，在分析之前应先稀释 100 倍试进样，再根据所得结果选择适当的稀释倍数后重新进样分析。

8.4 空白试验

量取适量空白试样（7.3），按照与测定（8.3）相同步骤进行分析。

9 结果计算与表示

9.1 结果计算

样品中可溶性阳离子 (Li^+ 、 Na^+ 、 NH_4^+ 、 K^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+}) 的质量浓度 (ρ , mg/L), 按照公式 (1) 进行计算。

$$\rho = \frac{h - h_0 - a}{b} \times D \quad (1)$$

式中: ρ —— 样品中某种阳离子的质量浓度, mg/L;

h —— 样品中某种阳离子的峰面积值 (或峰高);

h_0 —— 空白试样的峰面积值 (或峰高);

b —— 回归方程斜率;

a —— 回归方程截距;

D —— 样品的稀释倍数。

9.2 结果表示

被测阳离子的质量浓度用 mg/L 表示。

10 精密度和准确度

10.1 精密度

6个验证实验室对空白和基体加标样品精密度测试结果显示, 相对标准偏差均 $\leq 9\%$ 。

对浓度为0.2~2.0mg/L、1.0~5.0mg/L、2.0~10.0mg/L空白加标样品测定结果, 实验室内相对标准偏差分别为0.3~6.1%、0.2~5.5%、0.2~3.8%; 实验室间相对标准偏差分别为1.0~9.1%、2.2~4.8%、1.0~4.5%; 重复性限 (r) 范围为0.0025~0.0340 mg/L、0.0042~0.0582 mg/L、0.0045~0.0372 mg/L; 再现性限 (R) 范围为0.0056~0.0547 mg/L、0.0067~0.1058mg/L、0.0089~0.0541mg/L。

对加标浓度为0.1~20.0mg/L的实际水质样品的测定结果, 实验室内相对标准偏差分别为0.6~8.0%和 0.2~6.9%; 实验室间相对标准偏差分别为1.0~9.3%和0.6~4.9%; 重复性限 (r) 范围为0.0069~4.3543mg/L和0.0038~0.5737mg/L; 再现性限 (R) 范围为0.0107~9.9369 mg/L和0.0060~0.7319mg/L。

10.2 准确度

6个验证实验室对空白加标浓度为0.2~2.0mg/L、1.0~5.0mg/L、2.0~10.0mg/L的样品进行了回收率测定, 其平均加标回收率分别为: 99.1~101.9%, 99.4~100.0%, 99.3~101.0%。

对浓度分别为0.1~20.0mg/L的地表水和地下水样品进行了加标回收率的测定, 其平均加标回收率分别为: 75.8~111.1%和 84.6~109.3%。

精密度和准确度数据的汇总结果, 详见附录 A。

11 质量保证和质量控制

11.1 参照 HJ/T 164 中的相关规定, 做好质量保证和质量控制工作。

11.2 校准曲线的相关系数应 ≥ 0.999 。当第一次或间隔一段时间后再次使用仪器时, 应建立新的校准曲线方程。假如任何一种离子的响应值或保留时间超出预期值 $\pm 10\%$ 时, 必须用标样重新校准。如果其测定结果仍超出 $\pm 10\%$ 时, 则需要重新制作校准曲线。

11.3 一般以信噪比不大于3 ($S/N \leq 3$) 时视为仪器稳定, 方可分析样品。

11.4 同一批实际样品应尽可能的从低浓度到高浓度依次分析。

11.5 以试验用去离子水平行分析 6 次, 均值作为空白值。空白值不得大于方法检出限。

12 注意事项

12.1 样品测定时的色谱条件应与校准曲线相同，包括使用同样大小的样品环。在每次进样时，必须用新的样品彻底冲洗进样环路。

12.2 不同分离柱、淋洗液浓度、环境温度等因素，都会影响分离度和保留时间。操作者可根据离子色谱仪的具体情况，参照本标准选择出最佳色谱条件。

12.3 分析废水样品时，所使用的预处理柱应能有效去除样品中的有机物或重金属离子，同时对所测定无机阳离子不应发生吸附。

12.4 要经常校核校准曲线，特别是淋洗液改变或衰减调节时更要校核。一般每测定一系列试样（20 个样品后）应校核一次校准曲线。若任何一个离子的响应值或保留时间改变大于 $\pm 10\%$ ，应重新作校准曲线。

附录 A

(资料性附录)

方法的精密度和准确度数据

6 家单位对可溶性阳离子进行了方法验证，其精密度和准确度数据汇总结果，见附表 A.1。

附表 A.1 方法的精密度和准确度数据汇总表

| 离子名称 | 精 密 度 | | | | | 准 确 度 | | | |
|------------------------------|---------------|-----------------------|---------------------------|----------------------------|----------------------|---------------|---------------|-------------------|---|
| | 总均值 (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 r (mg/L) | 再现性 限 R (mg/L) | 加标量 (mg/L) | \bar{P} (%) | $S_{\bar{P}}$ (%) | 加标回收率 最终值 (%) $\bar{P} \pm 2 S_{\bar{P}}$ |
| Li ⁺ | 0.020 | 1.3~6.1 | 9.1 | 0.0024 | 0.0056 | 0.20 | 100.7 | 1.95 | 99.8±3.93 |
| | 0.041 | 0.5~4.9 | 4.8 | 0.0042 | 0.0067 | 1.00 | 99.4 | 1.17 | |
| | 0.062 | 1.2~3.6 | 4.5 | 0.0045 | 0.0089 | 2.00 | 99.3 | 2.78 | |
| Na ⁺ | 0.244 | 0.5~3.8 | 1.4 | 0.0129 | 0.0151 | 1.00 | 101.9 | 2.80 | 100.5±3.97 |
| | 0.277 | 0.5~4.9 | 2.2 | 0.0226 | 0.0268 | 5.00 | 99.9 | 2.09 | |
| | 0.352 | 0.6~2.9 | 2.4 | 0.0166 | 0.0280 | 10.00 | 99.8 | 1.06 | |
| NH ₄ ⁺ | 0.122 | 0.6~4.1 | 1.0 | 0.0088 | 0.0087 | 1.00 | 101.9 | 2.80 | 100.5±3.97 |
| | 0.186 | 0.5~5.5 | 2.8 | 0.0162 | 0.0208 | 2.50 | 99.9 | 2.09 | |
| | 0.261 | 0.6~3.7 | 4.3 | 0.0156 | 0.0343 | 5.00 | 99.8 | 1.06 | |
| K ⁺ | 0.124 | 0.7~2.8 | 2.2 | 0.0071 | 0.0101 | 2.00 | 99.1 | 1.97 | 99.7±4.43 |
| | 0.240 | 0.7~2.3 | 4.2 | 0.0087 | 0.0292 | 5.00 | 99.8 | 2.81 | |
| | 0.491 | 0.4~2.3 | 2.7 | 0.0199 | 0.0418 | 10.00 | 100.3 | 1.87 | |
| Ca ²⁺ | 0.566 | 0.4~3.6 | 2.9 | 0.0340 | 0.0547 | 1.00 | 100.6 | 1.32 | 100.6±2.79 |
| | 0.967 | 0.2~4.9 | 3.4 | 0.0582 | 0.1058 | 5.00 | 100.0 | 1.83 | |
| | 1.488 | 0.2~1.9 | 1.0 | 0.0372 | 0.0541 | 10.00 | 101.1 | 1.04 | |
| Mg ²⁺ | 0.208 | 0.3~4.4 | 4.1 | 0.0135 | 0.0271 | 1.00 | 101.1 | 1.28 | 100.4±2.36 |
| | 0.312 | 0.3~4.0 | 3.7 | 0.0183 | 0.0366 | 5.00 | 99.6 | 1.70 | |
| | 0.625 | 0.3~3.8 | 1.5 | 0.0306 | 0.0379 | 10.00 | 100.6 | 0.56 | |