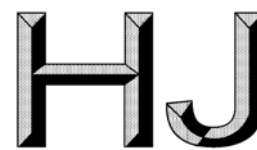


附件 4



中华人民共和国国家环境保护标准

HJ □□□-201□

代替HJ/T 84-2001

水质 无机阴离子的测定 离子色谱法

Water quality-Determination of inorganic anions-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.....	3
7 样品.....	3
8 分析步骤.....	4
9 结果计算与表示.....	5
10 精密度和准确度.....	5
11 质量保证和质量控制.....	6
12 注意事项.....	6
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，规范水中无机阴离子的测定方法，制定本标准。

本标准规定了测定水中无机阴离子（ F^- 、 Cl^- 、 NO_2^- 、 Br^- 、 NO_3^- 、 PO_4^{3-} 、 SO_3^{2-} 、 SO_4^{2-} ）的离子色谱法。

本标准是对《水质 无机阴离子的测定 离子色谱法》（HJ/T 84-2001）的修订，本标准首次发布于 2001 年，原标准起草单位为沈阳市环境监测中心站。本次为第一次修订，修订的主要内容如下：

- 增加了两种阴离子（ Br^- 、 SO_3^{2-} ）的测定，修改了原方法的检出限；
- 采用自再生电解技术，改善了水负峰对 F^- 或 Cl^- 测定的干扰；
- 修改了样品采集与保存时间内容；
- 修改了方法对样品稀释量的考虑和样品前处理方法；
- 增加了质量保证和质量控制条款。

自本标准实施之日起，原国家环境保护总局 2001 年 12 月 19 日批准、发布的国家环境保护标准《水质 无机阴离子的测定 离子色谱法》（HJ/T 84-2001）自行废止。

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修订。

本标准主要起草单位：甘肃省环境监测中心站。

本标准方法验证单位：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湖北省荆门市环境保护监测站。

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 无机阴离子的测定 离子色谱法

1 适用范围

本标准规定了测定水中无机阴离子（ F^- 、 Cl^- 、 NO_2^- 、 Br^- 、 NO_3^- 、 PO_4^{3-} 、 SO_3^{2-} 、 SO_4^{2-} ）的离子色谱方法。

本标准适用于对地表水、地下水、饮用水、大气降水、生活污水和工业废水中八种无机阴离子的测定。

当进样量为 25 μ l 时，本方法的检出限分别为： F^- 2.7 μ g/L、 Cl^- 4.0 μ g/L、 NO_2^- 14.9 μ g/L、 Br^- 5.7 μ g/L、 NO_3^- 13.8 μ g/L、 PO_4^{3-} 14.4 μ g/L、 SO_3^{2-} 19.8 μ g/L、 SO_4^{2-} 6.9 μ g/L。测定下限分别为： F^- 11.0 μ g/L、 Cl^- 16.1 μ g/L、 NO_2^- 59.7 μ g/L、 Br^- 22.8 μ g/L、 NO_3^- 55.4 μ g/L、 PO_4^{3-} 57.5 μ g/L、 SO_3^{2-} 79.3 μ g/L、 SO_4^{2-} 27.6 μ g/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

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

样品随淋洗液进入阴离子分离柱，由于被测离子对离子交换树脂的相对亲和力不同，样品中各离子被分离出。在流经自再生电解抑制器时，由抑制器扣除淋洗液背景电导、增加被测离子的电导响应值和除去样品中的阳离子，最后通过电导检测器检测并绘出各离子的色谱图，以保留时间定性，峰面积（或峰高）定量。

4 干扰和消除

4.1 气泡影响柱分离和基线，进入系统的淋洗液和样品溶液，须经脱气处理。

4.2 对保留时间相近的两种阴离子，当浓度相差太大而影响低浓度阴离子的测定时，可用加标的方法来测定低浓度阴离子。

与待测阴离子的保留时间相近或峰重叠的物质可引起干扰。高浓度的阴离子能干扰邻近阴离子峰的分辩率，应通过稀释样品或样品加标消除其干扰。

5 试剂和材料

除非另有说明，分析时均使用符合国家标准的优级纯化学试剂。

5.1 实验用水：为新制备的电阻率大于 18.0 M Ω ·cm 去离子水，并经过 0.45 μ m 微孔滤膜过滤和脱气处理。

5.2 淋洗贮备液： $c(Na_2CO_3)=0.30$ mol/L， $c(NaHCO_3)=0.25$ mol/L

准确称取 15.90g 无水 Na_2CO_3 （试剂使用前，105 $^{\circ}$ C \pm 5 $^{\circ}$ C 烘干 2h）和 10.50g $NaHCO_3$ （试

剂使用前,干燥器中干燥 24 h),分别溶于适量水中,再移入 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℃内保存。

5.3 淋洗使用液: $c(\text{Na}_2\text{CO}_3)=0.006\text{mol/L}$, $c(\text{NaHCO}_3)=0.005\text{mol/L}$

准确移取以上淋洗液贮备液(5.2) 20.00ml 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,于冰箱 4℃内保存。

5.4 氟标准贮备液: $\rho(\text{F}^-) = 1000 \text{ mg/L}$

称取 2.210g 氟化钠(试剂使用前,105℃±5℃烘干 2h)溶于水中,用水稀释定容至 1000ml 容量瓶。贮于聚乙烯瓶,在 0℃~4℃条件下可保存一年。也可使用市售有证标准物质。

5.5 氯标准贮备液: $\rho(\text{Cl}^-) = 1000 \text{ mg/L}$

称取 1.649g 氯化钠(试剂使用前,105℃±5℃烘干 2h)溶于水中,用水稀释定容至 1000ml 容量瓶。贮于聚乙烯瓶,在 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。)

5.6 溴标准贮备液: $\rho(\text{Br}^-) = 1000 \text{ mg/L}$

称取 1.489g 溴化钾(试剂使用前,105℃±5℃烘干 6h)溶于水中,用水稀释定容至 1000ml 容量瓶。贮于聚乙烯瓶,在 0℃~4℃条件下可保存一年。

5.7 亚硝酸盐标准贮备液: $\rho(\text{NO}_2^-) = 1000\text{mg/L}$

称取 1.500g 亚硝酸钠(试剂使用前,干燥器中干燥 24h)溶于水中,用水稀释定容至 1000ml 容量瓶。贮于聚乙烯瓶,在 0℃~4℃条件下可保存一年。

5.8 硝酸盐标准贮备液: $\rho(\text{NO}_3^-) = 1000 \text{ mg/L}$

称取 1.630g 硝酸钾(试剂使用前,105℃±5℃烘干 2h)溶于水中,用水稀释定容至 1000ml 容量瓶。贮于聚乙烯瓶中,0℃~4℃条件下,可保存一年。

5.9 磷酸盐标准贮备液: $\rho(\text{PO}_4^{3-}) = 1000 \text{ mg/L}$

称取 1.433g 磷酸二氢钾(试剂使用前,105℃±5℃烘干 2h)溶于水中,用水稀释定容至 1000ml 容量瓶。贮于聚乙烯瓶,在 0℃~4℃条件下可保存一年。

5.10 硫酸盐标准贮备液: $\rho(\text{SO}_4^{2-}) = 1000 \text{ mg/L}$

称取 1.479g 无水硫酸钠(试剂使用前,105℃±5℃烘干 6h)溶于水中,用水稀释定容至 1000ml 容量瓶。贮于聚乙烯瓶,在 0℃~4℃条件下可保存一年。

5.11 亚硫酸盐标准溶液: $\rho(\text{SO}_3^{2-}) = 1000 \text{ mg/L}$

称取 0.789g 无水亚硫酸钠(试剂使用前,干燥器中干燥 24h),用水稀释定容至 500ml 容量瓶。因亚硫酸盐易氧化为硫酸盐,建议现用现配。

5.12 标准使用液(a)

根据待测样品的浓度范围和各阴离子的检测灵敏度,准确移取适量阴离子标准储备液,用水稀释定容,配制成七种阴离子的标准使用液(a)。建议配制含有 $\text{F}^-10\text{mg/L}$ 、 $\text{Cl}^-200\text{mg/L}$ 、 $\text{Br}^-20\text{mg/L}$ 、 $\text{NO}_2^-10\text{mg/L}$ 、 $\text{NO}_3^-100\text{mg/L}$ 、 $\text{PO}_4^{3-}60\text{mg/L}$ 、 $\text{SO}_4^{2-}400\text{mg/L}$ 的混合标准使用液,即分别移取 2.50 ml 氟标准贮备液、50.0 ml 氯标准贮备液、5.00ml 溴标准贮备液、2.50ml 亚硝酸盐标准贮备液、25.00ml 硝酸盐标准贮备液、15.00ml 磷酸盐标准贮备液、100.00ml 硫酸盐标准贮备液于 250ml 容量瓶中,用水稀释至标线。现用现配。

5.13 标准使用液(b)

吸取 25ml 亚硫酸盐标准溶液于 250ml 容量瓶中,用水稀释至标线。现用现配。此溶

液含有 SO_3^{2-} 100.0mg/L。

6 仪器和设备

6.1 离子色谱仪

离子色谱仪分析阴离子，应由下列主要部件组成：

6.1.1 淋洗液泵。

6.1.2 阴离子分离柱。

6.1.3 阴离子保护柱。

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 样品瓶：40ml 或 80ml 带盖的硬质玻璃或聚乙烯材质样品瓶；

6.3 抽滤瓶：0.45 μm 微孔滤膜过滤器及抽滤装置（带 1000ml 抽滤瓶）；

6.4 微量注射器：1ml 或 5ml；

6.5 针筒式微孔滤膜过滤器：与注射器配套使用的 0.22 μm 或 0.45 μm ， Φ 13mm 针筒式微孔滤膜过滤器；

6.6 样品预处理柱：OnGuard RP 柱（用于除去有机物）、OnGuard Na 柱（用于除去重金属或过渡金属）或 C18 柱；

6.7 一般实验室常用仪器和设备。

7 样品

7.1 样品采集

水质样品的采集，应严格按照 HJ 494 和 HJ 495 的相关要求进行；大气降水样品《大气降水样品的采集与保存》（GB 13580.2）中相关要求进行。在采集的水样中应不加任何固定剂。

7.2 样品制备

较干净的饮用水、地下水、降水等样品，经过 0.45 μm 滤膜过滤后可直接进样。对于含有机物、重金属或过渡金属的污水，则需要分别经过固相萃取预处理柱（OnGuard RP 柱或者 OnGuard Na 柱），以及 0.45 μm 滤膜过滤后才能进样分析。

7.3 样品保存

采集后的样品经 0.45 μm 微孔滤膜抽滤，制备成待测样品。并保存于清洁的玻璃瓶或聚乙烯瓶中。已采集的样品应尽快分析。如不能立即分析，应在冷藏（1~5 $^{\circ}\text{C}$ ）条件下避光保存。不同被测离子的保存条件和容器材质，可参照 HJ 494、HJ 495 和 GB 13580.2 中的相关要求进行。不同被测离子的保存时间和容器材质要求有所不同（见表 1）。

表 1 水样的保存条件和要求

阴离子	盛放容器的材质	保存时间
F^-	聚乙烯瓶	14d
Cl^-	硬质玻璃瓶或聚乙烯瓶	30d
NO_2^-	硬质玻璃瓶或聚乙烯瓶	24h
Br^-	硬质玻璃瓶或聚乙烯瓶	14h

NO ₃ ⁻	硬质玻璃瓶或聚乙烯瓶	24h
PO ₄ ³⁻	硬质玻璃瓶或聚乙烯瓶	7d
SO ₃ ²⁻	硬质玻璃瓶或聚乙烯瓶	14h
SO ₄ ²⁻	硬质玻璃瓶或聚乙烯瓶	30d

8 分析步骤

8.1 离子色谱分析条件

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。若离子色谱仪带有梯度功能时，亦可使用该功能得到分离度更好的色谱图（梯度分析推荐的色谱条件，参见本标准编制说明）。本标准推荐的色谱分析条件如下：

8.1.1 碳酸钠和碳酸氢钠淋洗液：见 5.3；

8.1.2 可自动清洗的柱塞输液泵，淋洗液流速：1.0ml/min；

8.1.3 阴离子分离柱：为粒径7μm，苯乙烯-二乙烯基苯为填料，烷醇基季铵盐作交换基团，具有氢氧化物和碳酸盐双选择性的分离柱或其他一次进样能充分分离以上八种阴离子的分离柱；

8.1.4 阴离子保护柱（4×50mm），能与分析柱配套的保护柱；

8.1.5 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：43mA；

8.1.6 电导检测器，数字信号输出范围 0~15000 μS，分辨率小于 0.1nS；

8.1.7 进样量：25μl；

8.1.8 柱温：控制在 30℃±0.1。

8.2 校准

8.2.1 标准曲线的绘制

根据待测样品的浓度配制适当浓度范围的校准溶液。例如，由标准使用液（a）（5.12）中移取 2.50ml、5.00ml、10.00ml、15.00ml、25.00ml 分别至编号为 1[#]、2[#]、3[#]、4[#]、5[#]的 5 个 100ml 容量瓶中；再由标准使用液（b）（5.13）中分别移取 2.50ml、5.00ml、10.00ml、15.00ml、25.00ml，依次至以上 5 个 100ml 容量瓶内，用水稀释至标线。配制成 5 种不同浓度的 8 种离子（F⁻、Cl⁻、NO₂⁻、Br⁻、NO₃⁻、PO₄³⁻、SO₃²⁻、SO₄²⁻）混合标准溶液。标准系列浓度见表 2。也可用微量移液器和相应容积的容量瓶配制。按照从低浓度到高浓度的次序和离子色谱推荐的分析条件（8.1），测定混合标准液的峰面积（或峰高）。以各离子的测定浓度为横坐标，峰面积（或峰高）为纵坐标，绘制标准曲线。

表 2 标准系列浓度表 单位:mg/L

离子名称	标准系列				
	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]	5 [#]
F ⁻	0.25	0.50	1.00	1.50	2.50
Cl ⁻	5.00	10.00	20.00	30.00	50.00
Br ⁻	0.50	1.00	2.00	3.00	5.00
NO ₂ ⁻	0.25	0.50	1.00	1.50	2.50
NO ₃ ⁻	2.50	5.00	10.00	15.00	25.00
PO ₄ ³⁻	1.50	3.00	6.00	9.00	15.00
SO ₃ ²⁻	2.50	5.00	10.00	15.00	25.00

SO ₄ ²⁻	10.00	20.00	40.00	60.00	100.0
-------------------------------	-------	-------	-------	-------	-------

8.2.2 标准色谱图

使用本方法推荐的色谱条件，完成的无机阴离子标准色谱图，见图 1。

注：淋洗顺序和保留时间与色谱柱型号及淋洗液组成不同，会有所变化。

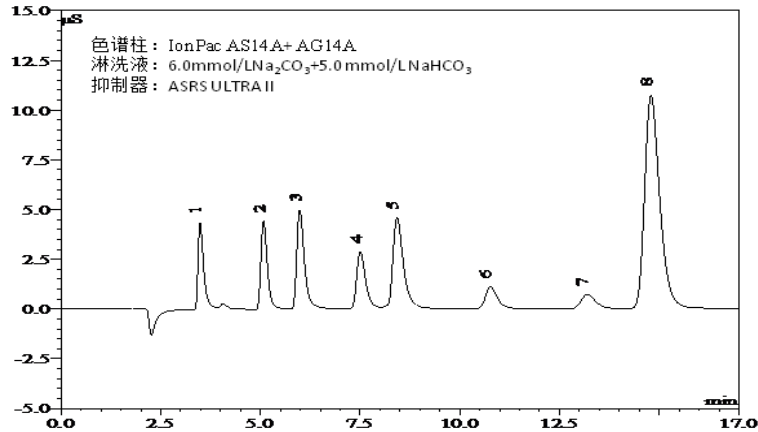


图 1 八种无机阴离子的标准色谱图

(1. F⁻、2. Cl⁻、3. NO₂⁻、4. Br⁻、5. NO₃⁻、6. PO₄³⁻、7. SO₃²⁻、8. SO₄²⁻)

8.3 样品测定

在与绘制标准曲线相同的色谱条件下，测量试样的峰高或峰面积。对于未知浓度的样品，稀释 100 倍后进样。再根据所得结果，选择适当的稀释倍数重新进样分析。

8.4 空白试验

以实验用水（5.1）代替水样，经与试样制备（7.2）相同的前处理过程，按与样品分析相同的步骤测量空白试样的峰面积或峰高。

9 结果计算与表示

9.1 结果计算

水中无机阴离子（F⁻、Cl⁻、NO₂⁻、Br⁻、NO₃⁻、PO₄³⁻、SO₃²⁻、SO₄²⁻）的质量浓度（ ρ ，mg/L），按公式（1）计算：

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

式中： ρ ——水中某种阴离子的质量浓度，mg/L；

h ——待测离子样品的峰面积值（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

分析结果保留到小数点后两位。单位 mg/L。被测无机阴离子的质量浓度用 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 $\leq 6.5\%$ 。

对浓度为0.75~5.00mg/L、1.50~10.00mg/L、3.00~20.00mg/L空白加标样品测定结果，实验室内相对标准偏差分别为0.3~5.2%、0.1~4.9%、0.1~4.8%；实验室间相对标准偏差分别为1.8~6.5%、2.4~4.7%、1.5~4.5%；重复性限（ r ）范围为0.0039~0.0334 mg/L、0.0063~0.0431 mg/L、0.0116~0.1585 mg/L；再现性限（ R ）范围为0.0069~0.0856 mg/L、0.0079~0.1351 mg/L、0.0135~0.4820mg/L。

对加标浓度为 0.25~20.00mg/L 的地表水和地下水实际样品的测定结果，实验室内相对标准偏差分别为 0.1~5.1%和 0.1~6.5%；实验室间相对标准偏差分别为 0.8~7.8%和 0.7~6.0%；重复性限（ r ）范围为 0.0193~2.6587 mg/L 和 0.0159~1.7910 mg/L；再现性限（ R ）范围为 0.0232~3.0480mg/L 和 0.0304~3.5756mg/L。

10.2 准确度

6个验证实验室对空白加标浓度为 0.75~5.00mg/L、1.50~10.00mg/L、3.00~20.0mg/L 的样品进行了回收率测定，其回收率分别为：94.9~106.1%，94.4~105.9%，94.6~107.6%，平均值在 98~102%之间。

地表水和地下水实际样品的加标回收率，平均值为 86~117%。

本方法精密度和准确度数据汇总结果，详见附录 A。

11 质量保证和质量控制

11.1 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大于预期值 $\pm 10\%$ 时，必须用标样重新校准。如果其测定结果仍大于 $\pm 10\%$ 时，则需要重新制做校准曲线。

11.2 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 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。也可根据说明书自行选定能满足分析要求的色谱条件。

12.3 对于废水样品，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，同时对所测定无机阴离子不发生吸附。

12.4 由于 SO_3^{2-} 极易氧化成 SO_4^{2-} ，在配制混合标准液时，可采用配制成 7+1 的标准使用液的形式进行，即分别配置出混合 7 种离子标准使用液（a）和 SO_3^{2-} 为单标的标准使用液（b）。使用前再将这两种标准使用液配制成 8 种离子的混合标准使用液。此液现用现配，建议从配制到标准曲线绘制完成，应控制在 2 小时内。

为防止其氧化，也可在配制 SO_3^{2-} 贮备液时，加入 0.1% 的甲醛水溶液，移入 1000ml 容量瓶中，用水稀释至标线，混匀。贮于聚乙烯瓶。在 $0^\circ\text{C}\sim 4^\circ\text{C}$ 条件下可存放 180d。

12.5 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变化超出 $\pm 10\%$ ，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 家单位进行了方法验证，其精密度和准确度数据汇总结果，见表 A.1。

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_P (%)	加标回收率最终值 (%) $\bar{P} \pm 2 S_P$
F ⁻	0.047	0.4~4.3	4.5	0.0039	0.0069	0.75	98.5	1.94	99.4±3.96
	0.074	0.2~4.9	2.6	0.0063	0.0079	1.50	98.9	1.60	
	0.158	1.2~4.8	1.9	0.0116	0.0135	3.00	100.9	2.40	
Cl ⁻	0.523	0.6~2.6	3.7	0.0266	0.0589	1.50	99.1	1.72	99.7±2.89
	0.670	0.4~2.0	3.0	0.0234	0.0595	2.50	99.8	1.24	
	1.156	0.1~2.6	2.1	0.0425	0.0770	4.50	100.2	1.38	
NO ₂ ⁻	0.172	0.3~3.3	4.4	0.0096	0.0229	2.00	100.0	2.77	100.7±6.19
	0.395	0.4~4.8	2.4	0.0239	0.0344	4.00	100.9	3.22	
	0.611	0.2~2.0	1.5	0.0193	0.0310	6.00	101.2	3.29	
Br ⁻	0.149	1.0~3.8	2.0	0.0107	0.0129	2.50	98.8	2.35	99.3±4.13
	0.452	0.5~2.4	3.0	0.0184	0.0414	3.50	98.6	2.67	
	0.624	0.8~2.6	2.6	0.0288	0.0520	4.50	100.4	1.18	
NO ₃ ⁻	0.516	0.3~2.7	5.7	0.0263	0.0856	2.50	99.8	3.93	99.5±6.57
	1.612	0.1~1.4	4.7	0.0374	0.0371	3.50	99.2	3.37	
	2.003	0.3~1.3	3.6	0.0288	0.2034	4.50	99.4	2.55	
PO ₄ ³⁻	0.470	0.4~4.2	2.2	0.0334	0.0424	4.00	100.3	2.77	100.8±3.75
	1.520	0.2~1.4	2.5	0.0318	0.1095	5.00	100.6	2.01	
	4.738	0.2~2.0	3.5	0.1585	0.4820	10.00	101.6	0.84	
SO ₃ ²⁻	0.216	1.1~5.2	1.8	0.0039	0.0224	2.50	98.8	1.55	99.4±3.47
	0.887	0.3~3.4	4.4	0.0431	0.1170	5.00	100.2	1.98	
	1.434	0.2~4.6	3.2	0.0855	0.1493	10.00	99.1	1.67	
SO ₄ ²⁻	0.427	0.3~4.6	6.5	0.0276	0.0818	5.00	100.5	2.48	100.7±4.81
	1.600	0.2~1.6	2.9	0.0378	0.1351	10.00	100.5	2.92	
	2.031	0.2~2.6	4.5	0.0696	0.2633	20.00	101.0	1.82	