

中华人民共和国环境保护行业标准

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 method

2001-12-19 发布

2002-04-01 实施

国家环境保护总局 发布

前 言

为配合《地表水环境质量标准》和《污水综合排放标准》等有关标准的实施,根据《中华人民共和国环境保护法》等有关法律法规规定,制订本标准。

本标准规定了测定水中六种无机阴离子的离子色谱法,适用于地表水、地下水、饮用水、降水、生活污水和工业废水等水中无机阴离子的测定。

本标准由国家环境保护总局科技标准司提出并归口。

本标准由沈阳环境监测中心站负责起草。

本标准为首次发布,自 2002 年 4 月 1 日开始实施。

本标准由国家环境保护总局负责解释。

水质 无机阴离子的测定 离子色谱法

1 主题内容与适用范围

1.1 主题内容

本标准规定了测定水中六种无机阴离子的离子色谱法。

1.2 适用范围

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等水中无机阴离子的测定。

1.3 检出限

当电导检测器的量程为 $10\ \mu\text{S}$, 进样量为 $25\ \mu\text{L}$ 时, 无机阴离子的检出限如下:

阴离子	F^-	Cl^-	NO_2^-	NO_3^-	HPO_4^{2-}	SO_4^{2-}
检出限(mg/L)	0.02	0.02	0.03	0.08	0.12	0.09

1.4 干扰和排除

1.4.1 当水的负峰干扰 F^- 或 Cl^- 的测定时, 可于 $100\ \text{mL}$ 水样中加入 $1\ \text{mL}$ 淋洗贮备液来消除水负峰的干扰。

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

1.4.3 不被色谱柱保留或弱保留的阴离子干扰 F^- 或 Cl^- 的测定。若这种共淋洗的现象显著, 可改用弱淋洗液($0.005\ \text{mol/L}\ \text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$)进行洗脱。

2 定义

本标准中无机阴离子是指 F^- 、 Cl^- 、 NO_2^- 、 NO_3^- 、 HPO_4^{2-} 和 SO_4^{2-} 。

3 方法原理

本标准采用阴离子交换分离柱分离无机阴离子(F^- 、 Cl^- 、 NO_2^- 、 NO_3^- 、 HPO_4^{2-} 和 SO_4^{2-}), 以碳酸钠-碳酸氢钠溶液为淋洗液, 硫酸溶液为再生液, 用电导检测器进行检测。将样品的色谱峰与标准溶液中各离子的色谱峰相比较, 根据保留时间定性, 峰高或峰面积定量。一次进样可连续测定六种无机阴离子。

4 试剂

本标准所用试剂除另有说明, 均应使用符合国家标准和分析纯试剂。实验用水均为电导率小于 $0.5\ \mu\text{S}/\text{cm}$ 的二次去离子水, 并经过 $0.45\ \mu\text{m}$ 微孔滤膜过滤。

4.1 淋洗液

4.1.1 淋洗贮备液

分别称取 $19.078\ \text{g}$ 碳酸钠和 $14.282\ \text{g}$ 碳酸氢钠(均已在 $105\ ^\circ\text{C}$ 烘干 $2\ \text{h}$, 干燥器中放冷), 溶解于水中, 移入 $1\ 000\ \text{mL}$ 容量瓶中, 用水稀释到标线, 摇匀, 贮存于聚乙烯瓶中, 在冰箱中保存。此溶液碳酸钠浓度为 $0.18\ \text{mol/L}$; 碳酸氢钠浓度为 $0.17\ \text{mol/L}$ 。

4.1.2 淋洗使用液

取 $10\ \text{mL}$ 淋洗贮备液(4.1.1)置于 $1\ 000\ \text{mL}$ 容量瓶中, 用水稀释到标线, 摇匀。此溶液碳酸钠浓度

为 0.001 8 mol/L;碳酸氢钠浓度为 0.001 7 mol/L。

4.2 再生液 $c(1/2\text{H}_2\text{SO}_4)=0.05\text{ mol/L}$

吸取 1.39 mL 浓硫酸溶液于 1 000 mL 容量瓶中(瓶中装有少量水),用去离子水稀释到标线,摇匀。

4.3 氟离子标准贮备液,1 000.0 mg/L

称取 2.210 0 g 氟化钠(105℃烘干 2 h)溶于水,移入 1 000 mL 容量瓶中,加入 10.00 mL 淋洗贮备液,用水稀释到标线。贮存于聚乙烯瓶中,置于冰箱中冷藏。

4.4 氯离子标准贮备液,1 000.0 mg/L

称取 1.648 5 g 氯化钠(105℃烘干 2 h)溶于水,移入 1 000 mL 容量瓶中,加入 10.00 mL 淋洗贮备液,用水稀释到标线。贮存于聚乙烯瓶中,置于冰箱中冷藏。

4.5 亚硝酸根标准贮备液,1 000.0 mg/L

称取 1.499 7 g 亚硝酸钠(干燥器中干燥 24 h)溶于水,移入 1 000 mL 容量瓶中,加入 10.00 mL 淋洗贮备液,用水稀释到标线。贮存于聚乙烯瓶中,置于冰箱中冷藏。

4.6 硝酸根标准贮备液,1 000.0 mg/L

称取 1.370 8 g 硝酸钠(105℃烘干 2 h)溶于水,移入 1 000 mL 容量瓶中,加入 10.00 mL 淋洗贮备液,用水稀释到标线。贮存于聚乙烯瓶中,置于冰箱中冷藏。

4.7 磷酸氢根标准贮备液,1 000.0 mg/L

称取 1.479 1 g 磷酸氢二钠(干燥器中干燥 24 h)溶于水,移入 1 000 mL 容量瓶中,加入 10.00 mL 淋洗贮备液,用水稀释到标线。贮存于聚乙烯瓶中,置于冰箱中冷藏。

4.8 硫酸根标准贮备液,1 000.0 mg/L

称取 1.814 2 g 硫酸钾(105℃烘干 2 h)溶于水,移入 1 000 mL 容量瓶中,加入 10.00 mL 淋洗贮备液,用水稀释到标线。贮存于聚乙烯瓶中,置于冰箱中冷藏。

4.9 混合标准使用液

4.9.1 混合标准使用液 I:

分别从六种阴离子标准贮备液(4.3),(4.4),(4.5),(4.6),(4.7),(4.8)中吸取 5.00 mL,10.00 mL,20.00 mL,40.00 mL,50.00 mL,50.00 mL 于 1 000 mL 容量瓶中,加入 10.00 mL 淋洗贮备液 4.1.1,用水稀释到标线。此混合溶液中氟离子,氯离子,亚硝酸根,硝酸根,磷酸氢根和硫酸根的浓度分别为 5.00 mg/L,10.0 mg/L,20.0 mg/L,40.0 mg/L,50.0 mg/L 和 50.0 mg/L。

4.9.2 混合标准使用液 II:

吸取 20.00 mL 混合标准使用液 I 于 100 mL 容量瓶中,加入 1.00 mL 淋洗贮备液 4.1.1,用水稀释到标线。此混合溶液中氟离子,氯离子,亚硝酸根,硝酸根,磷酸氢根和硫酸根的浓度分别为 1.00 mg/L,2.00 mg/L,4.00 mg/L,8.00 mg/L,10.0 mg/L 和 10.0 mg/L。

4.10 吸附树脂(50~100 目)

4.11 阳离子交换树脂(100~200 目)

4.12 弱淋洗液, $c(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7)=0.005\text{ mol/L}$

5 仪器与设备

5.1 离子色谱仪(具电导检测器)。

5.2 色谱柱:阴离子分离柱和阴离子保护柱。

5.3 微膜抑制器或抑制柱。

- 5.4 记录仪或积分仪。
- 5.5 淋洗液和再生液贮存罐。
- 5.6 微孔滤膜过滤器。
- 5.7 预处理柱:预处理柱管内径为 6 mm,长 90 mm。上层填充吸附树脂(约 30 mm 高),下层填充阳离子交换树脂(约 50 mm 高)。预处理柱的制备见附录 A。

6 样品的采集与保存

- 6.1 水样采集后应经 0.45 μm 微孔滤膜过滤,保存于清洁的玻璃瓶或聚乙烯瓶中。
- 6.2 水样采集后应尽快分析,否则应在 4℃ 下存放,一般不加保存剂。
- 6.3 样品的保存时间:

阴离子	容器材质	保存时间
F^- 和 Cl^-	玻璃瓶	48 h
	聚乙烯瓶	1 个月
NO_2^-	玻璃瓶或聚乙烯瓶	48 h
NO_3^-	玻璃瓶或聚乙烯瓶	24 h
HPO_4^{2-}	玻璃瓶	48 h
SO_4^{2-}	玻璃瓶或聚乙烯瓶	1 个月

7 分析步骤

7.1 色谱条件

淋洗液浓度:碳酸钠 0.001 8 mol/L-碳酸氢钠 0.001 7 mol/L;
 再生液流速:根据淋洗液流速来确定,使背景电导达到最小值;
 电导检测器:根据样品浓度选择量程;
 进样量:25 μL ;
 淋洗液流速:1.0~2.0 mL/min。

7.2 标准曲线的绘制

根据样品浓度选择混合标准使用液 I 或 II,配制 5 个浓度水平的混合标准溶液,测定其峰高(或峰面积)。以峰高(或峰面积)为纵坐标,以离子浓度(mg/L)为横坐标,用最小二乘法计算校准曲线的回归方程。

7.3 样品测定

7.3.1 高灵敏度的离子色谱法一般用较稀释的样品,对未知的样品最好先稀释 100 倍后进样,再根据所得结果选择适当的稀释倍数。

7.3.2 对有机物含量较高的样品,应先用有机溶剂萃取除去大量有机物,取水相进行分析;对污染严重、成分复杂的样品,可采用预处理柱法同时去除有机物和重金属离子。

7.4 空白试验

以试验用水代替水样,经 0.45 μm 微孔滤膜过滤后进行色谱分析。

7.5 标准曲线的校准

用标准样品对标准曲线进行校准。

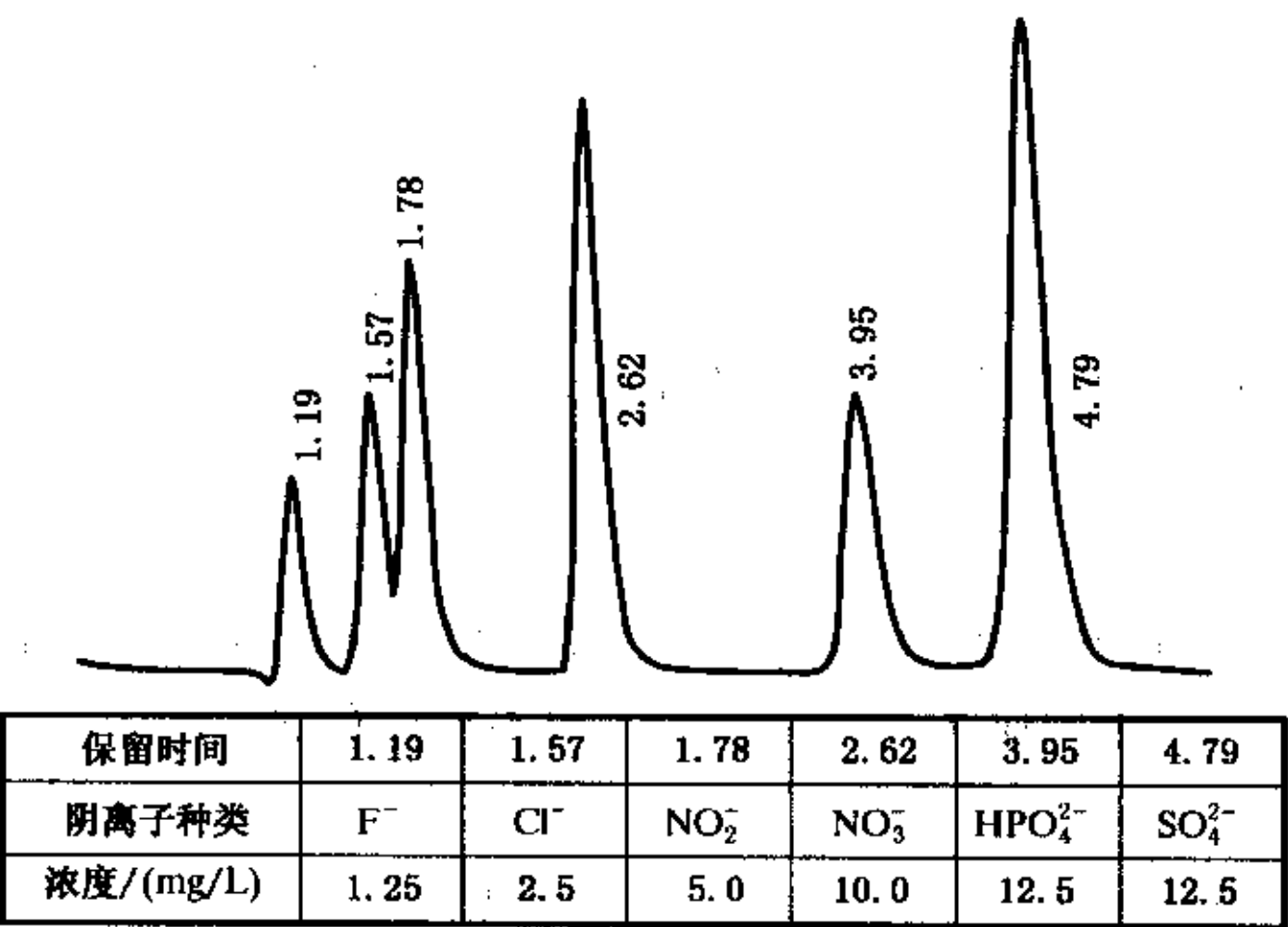


图 1 离子色谱标准谱图

8 结果表示

按下式计算水中阴离子的浓度(mg/L)：

阴离子 $c = \frac{h - h_0 - a}{b}$

式中：

h ——峰高(或峰面积)；

h_0 ——空白峰高测定值；

b ——回归方程的斜率；

a ——回归方程的截距。

9 精密度和准确度

9.1 统一样品的测定

七个实验室分别测定三个浓度的统一样品(重复测定次数 $n=4$)，得到方法的精密度和准确度数据，见表 1。

表 1 方法的精密度和准确度

阴离子	统一样品 水平值/(mg/L)	精 密 度		准确度 $RE(\%) + 2S_{RE}(\%)$
		重复性 标准偏差/%	再现性 标准偏差/%	
F ⁻	0.349	5.7	21.2	8.30
	0.698	5.4	15.3	
	2.00	3.9	4.0	
Cl ⁻	0.498	4.6	7.0	4.31
	0.996	6.7	7.1	
	3.95	5.2	12.6	
NO ₂ ⁻	0.381	5.0	15.7	6.41
	3.81	5.2	9.6	
	9.28	1.7	7.0	

表 1(续)

阴离子	统一样品 水平值/(mg/L)	精 密 度		准确度 $RE(\%) + 2S_{RE}(\%)$
		重复性 标准偏差/%	再现性 标准偏差/%	
NO_3^-	2.01	3.1	5.0	5.83
	4.02	2.6	6.2	
	26.6	1.5	8.9	
HPO_4^{2-}	1.55	5.2	6.3	3.54
	7.75	4.3	6.8	
	38.7	2.3	9.2	
SO_4^{2-}	6.00	2.3	5.1	1.67
	12.0	2.4	6.0	
	30.3	1.7	4.4	

9.2 实际样品的测定

七个实验室分别测定了地表水、饮用水、降水、地下水等实际水样和加标回收率。 F^- 的加标回收率在88.2%~108.0%，相对标准偏差小于14.0%； Cl^- 的加标回收率在94.4%~109.1%，相对标准偏差小于5.2%； NO_2^- 的加标回收率在89.6%~113.1%，相对标准偏差小于9.6%； NO_3^- 的加标回收率在95.0%~111.5%，相对标准偏差小于4.6%； HPO_4^{2-} 的加标回收率在82.4%~118.1%，相对标准偏差小于16.8%； SO_4^{2-} 的加标回收率在86.7%~113.0%，相对标准偏差小于8.1%。

10 说明

10.1 亚硝酸根不稳定,最好临用前现配。

10.2 样品需经0.45 μm 微孔滤膜过滤,除去样品中颗粒物,防止系统堵塞。

10.3 注意整个系统不要进气泡,否则会影响分离效果。

10.4 不同型号的离子色谱仪可参照本法选择合适的色谱条件。

10.5 在与绘制校准曲线相同的色谱条件下测定样品的保留时间和峰高(或峰面积)。

10.6 在每个工作日或淋洗液、再生液改变时,及分析20个样品后,都要对标准曲线进行校准。假如任何一个离子的响应值或保留时间大于预期值的 $\pm 10\%$ 时,必须用新的校准标样重新测定。如果其测定结果仍大于 $\pm 10\%$ 时,则需要重新绘制该离子的标准曲线。

10.7 对于污染严重成分复杂的样品,预处理柱可有效去除水样中所含的油溶性有机物和重金属离子,同时对所测定无机阴离子均不发生吸附。

10.8 不被色谱柱保留或弱保留的阴离子干扰 F^- 或 Cl^- 的测定。如乙酸与 F^- 产生共淋洗,甲酸与 Cl^- 产生共淋洗。若这种共淋洗的现象显著,可改用弱淋洗液(0.005 mol/L $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$)进行洗脱。

10.9 注意器皿的清洁,防止引入污染,干扰测定。

附录 A
预处理柱的制备

A.1 样品预处理柱的制备

A.1.1 吸附树脂的净化

用丙酮浸泡吸附树脂(YXA05 50~100 目)24 h,抽干后用甲醇盐酸溶液(1+1,V/V)浸泡 4 h,过滤后用甲醇洗涤,再用去离子水洗至无氯离子。

A.1.2 阳离子交换树脂的净化

用甲醇浸泡阳离子交换树脂(Y2X8 100~120 目)24 h,抽干后用 5%的盐酸溶液浸泡 4 h,然后用去离子水洗至无氯离子。

A.1.3 装柱

首先在预处理柱的下部装入阳离子交换树脂(约 50 mm 高),然后再装入吸附树脂(约 30 mm 高),柱床的两端和两层树脂之间填加一小团玻璃棉,用去离子水冲洗预处理柱,直至流出液无氯离子为止。

A.2 预处理柱的再生

预处理柱可以连续处理水样,当吸附容量接近饱和时,用甲醇盐酸溶液(9+1,V/V)洗涤,再用去离子水洗净后又可继续使用。

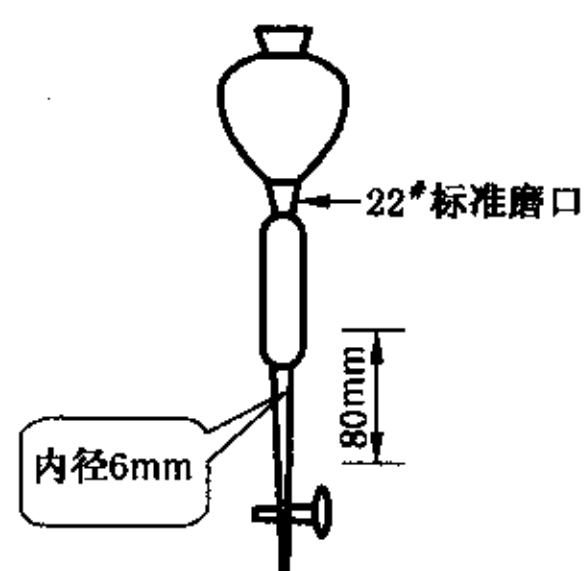


图 A.1 预处理柱