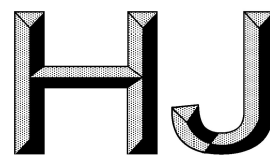


附件 10



中华人民共和国国家环境保护标准

HJ □□□-201□

环境空气 降水中阳离子（ Na^+ 、 NH_4^+ 、 K^+ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} ）的测定 离子色谱法

Ambient Air - Determination of Cations (Na^+ 、 NH_4^+ 、 K^+ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+}) in
Precipitation - 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.....	3
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

前 言

为贯彻《中华人民共和国环境保护法》和《中华人民共和国大气污染防治法》，保护环境，保障人体健康，规范降水中阳离子（ Na^+ 、 NH_4^+ 、 K^+ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} ）的监测方法，制定本标准。

本标准规定了测定降水中阳离子（ Na^+ 、 NH_4^+ 、 K^+ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} ）的离子色谱方法。

本标准首次发布。

本标准由环境保护部环境监测司、科技标准司组织制订。

本标准主要起草单位：中国环境监测总站。

本标准验证单位：辽宁省环境监测实验中心、内蒙古自治区环境监测中心站、太原市环境监测站、南昌市环境监测站、扬州市环境监测中心站、湛江市环境保护监测站、重庆市沙坪坝区环境监测站。

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。

环境空气 降水中阳离子（Na⁺、NH₄⁺、K⁺、Mg²⁺、Ca²⁺）的 测定 离子色谱法

1 适用范围

本标准规定了测定降水中阳离子（Na⁺、NH₄⁺、K⁺、Mg²⁺、Ca²⁺）的离子色谱法。

本标准适用于降水中 5 种阳离子（Na⁺、NH₄⁺、K⁺、Mg²⁺、Ca²⁺）的测定。若通过验证，其他阳离子的测定也可参考本标准。

当进样量为 25 μl 时，Na⁺、NH₄⁺、K⁺、Mg²⁺、Ca²⁺的检出限依次为 0.02 mg/L、0.02 mg/L、0.03 mg/L、0.02 mg/L 和 0.02 mg/L。Na⁺、NH₄⁺、K⁺、Mg²⁺、Ca²⁺的测定下限依次为 0.08 mg/L、0.08 mg/L、0.12 mg/L、0.08 mg/L 和 0.08 mg/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/T 6682 分析实验室用水规格和试验方法

HJ/T 165 酸沉降监测技术规范

3 方法原理

降水样品中的被测离子（Na⁺、NH₄⁺、K⁺、Mg²⁺、Ca²⁺），随淋洗液进入阳离子色谱柱分离，经电导检测器检测，保留时间定性，峰面积或峰高定量。

4 干扰和消除

4.1 保留时间相近的两种离子，当浓度相差较大而影响低浓度离子测定时，可通过调节流速、改变淋洗液配比等方式消除干扰。

4.2 进入系统的淋洗液和样品等溶液应预先经脱气处理，避免气泡进入离子色谱管路系统中干扰和影响测定。

5 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。实验用水的电阻率 ≥18.0MΩ·cm（25℃），其余指标应符合 GB/T 6682 中的一级水标准。

5.1 浓硝酸（HNO₃）：优级纯，ρ=1.42 g/ml。

5.2 硝酸钠 (NaNO_3): 优级纯, 使用前经 $105^\circ\text{C}\pm 5^\circ\text{C}$ 干燥恒重后, 置于干燥器中保存。

5.3 氯化铵 (NH_4Cl): 优级纯, 使用前经 $105^\circ\text{C}\pm 5^\circ\text{C}$ 干燥恒重后, 置于干燥器中保存。

5.4 硝酸钾 (KNO_3): 优级纯, 使用前经 $105^\circ\text{C}\pm 5^\circ\text{C}$ 干燥恒重后, 置于干燥器中保存。

5.5 硝酸钙 [$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$]: 优级纯, 使用前应置于干燥器中平衡 24 h。

5.6 硝酸镁 [$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$]: 优级纯, 使用前应置于干燥器中平衡 24 h。

5.7 甲磺酸: $\omega(\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}) \geq 98\%$ 。

5.8 硝酸溶液: $c(\text{HNO}_3) = 1 \text{ mol/L}$ 。

移取 68.26 ml 浓硝酸 (5.1) 缓慢加入水中, 用水稀释至 1000 ml, 混匀。

5.9 钠离子标准贮备液: $\rho(\text{Na}^+) = 1000 \text{ mg/L}$ 。

称取 3.6977 g 硝酸钠 (5.2) 溶于适量水中, 全量转入 1000 ml 容量瓶, 用水稀释定容混匀。于 $3^\circ\text{C}\sim 5^\circ\text{C}$ 冷藏避光, 可保存 6 个月。亦可购买市售有证标准物质。

5.10 铵离子标准贮备液: $\rho(\text{NH}_4^+) = 1000 \text{ mg/L}$ 。

称取 2.9654 g 氯化铵 (5.3) 溶于适量水中, 全量转入 1000 ml 容量瓶, 用水稀释定容混匀。于 $3^\circ\text{C}\sim 5^\circ\text{C}$ 冷藏避光, 可保存 6 个月。亦可购买市售有证标准物质。

5.11 钾离子标准贮备液: $\rho(\text{K}^+) = 1000 \text{ mg/L}$ 。

称取 2.5857 g 硝酸钾 (5.4) 溶于适量水中, 全量转入 1000 ml 容量瓶, 用水稀释定容混匀。于 $3^\circ\text{C}\sim 5^\circ\text{C}$ 冷藏避光, 可保存 6 个月。亦可购买市售有证标准物质。

5.12 钙离子标准贮备液: $\rho(\text{Ca}^{2+}) = 1000 \text{ mg/L}$ 。

称取 5.8919 g 硝酸钙 (5.5) 溶于适量水中, 全量转入 1000 ml 容量瓶中, 加入 1.00 ml 硝酸溶液 (5.8), 用水稀释定容混匀。于 $3^\circ\text{C}\sim 5^\circ\text{C}$ 冷藏避光, 可保存 6 个月。亦可购买市售有证标准物质。

5.13 镁离子标准贮备液: $\rho(\text{Mg}^{2+}) = 1000 \text{ mg/L}$ 。

称取 10.5518 g 硝酸镁 (5.6) 溶于适量水中, 全量转入 1000 ml 容量瓶中, 加入 1.00 ml 硝酸溶液 (5.8), 用水稀释定容混匀。于 $3^\circ\text{C}\sim 5^\circ\text{C}$ 冷藏避光, 可保存 6 个月。亦可购买市售有证标准物质。

5.14 混合标准使用液

分别移取 10.00 ml 钠离子标准贮备液 (5.9)、铵离子标准贮备液 (5.10)、钾离子标准贮备液 (5.11)、钙离子标准贮备液 (5.12) 和镁离子标准贮备液 (5.13) 于 500 ml 容量瓶中, 用水稀释定容混匀。配制成含有 20.0 mg/L Na^+ 、 NH_4^+ 、 K^+ 、 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 的混合标准使用液。

5.15 淋洗液

根据仪器型号及色谱柱说明书使用条件进行配制。以下淋洗液条件供参考。

5.15.1 甲磺酸淋洗贮备液: $c(\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}) = 1 \text{ mol/L}$ 。

移取 65.0 ml 甲磺酸 (5.7) 溶于适量水中, 全量转入 1000 ml 容量瓶, 用水稀释定容混匀。该溶液贮存于玻璃试剂瓶中, 常温下可保存 3 个月。

5.15.2 甲磺酸淋洗使用液: $c(\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}) = 0.02 \text{ mol/L}$ 。

移取 40.0 ml 甲磺酸淋洗贮备液 (5.15.1) 于 2000 ml 容量瓶中, 用水稀释定容混匀。

5.15.3 硝酸淋洗使用液: $c(\text{HNO}_3) = 4.5 \text{ mmol/L}$ 。

移取 9.00 ml 硝酸溶液 (5.8) 2000 ml 容量瓶中, 用水稀释定容混匀。

6 仪器和设备

6.1 离子色谱仪：由进样、分离和检测系统组成，仪器结构示意图见图 1。

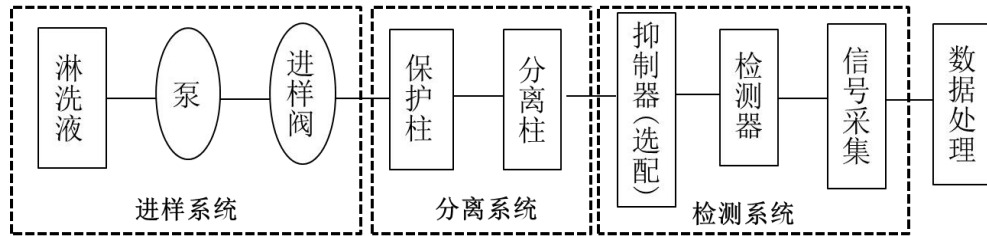


图 1 离子色谱仪结构示意图

6.1.1 阳离子分离柱（聚二乙烯基苯/乙基乙烯苯，羧酸或磷酸功能团）和阳离子保护柱。

6.1.2 电导检测器。

6.1.3 阳离子抑制器（选配）。

6.2 带盖聚乙烯样品瓶。

6.3 配有 0.45 μm 水系微孔滤膜的抽气过滤装置。

6.4 一次性注射器及 0.45 μm 水系微孔滤膜过滤器。

6.5 一般实验室常用仪器和设备。

7 样品

7.1 样品的采集和保存

按照 GB 13580.2 和 HJ/T 165 的相关规定进行样品的采集。

使用聚乙烯样品瓶（6.2）采样。采集的样品应尽快分析。如不能及时测定，应经抽气过滤装置（6.3）过滤后于 3℃~5℃ 避光密封保存。其中 NH_4^+ 和 Ca^{2+} 于 3 天内测定， Na^+ 、 K^+ 、 Mg^{2+} 于 28 天内测定。

7.2 试样的制备

样品经抽气过滤装置（6.3）过滤后可直接进样，也可经微孔滤膜过滤器（6.4）过滤后进样。

注：雪水等固态样品应在室温下自然融化后过滤取样，不得在完全融化前取部分样品进行测定。

7.3 空白试样的制备

实验用水代替样品，按照与试样制备（7.2）相同的步骤制备空白试样。

8 分析步骤

8.1 离子色谱分析参考条件

可根据实际情况优化调整仪器测定条件至最佳状态。以下离子色谱仪分析条件供参考。

8.1.1 参考条件 1

阳离子分离柱及保护柱（6.1.1），甲磺酸淋洗使用液（5.15.2），阳离子抑制器（6.1.3），电导检测器（6.1.2）。此参考条件下得到的目标阳离子的标准色谱图见图 2。

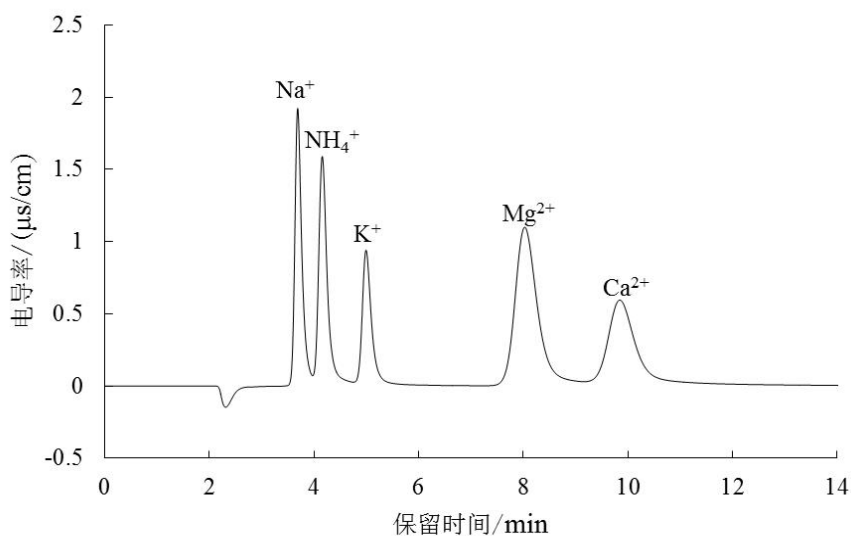


图 2 目标阳离子的标准色谱图（抑制型）

8.1.2 参考条件 2

阳离子分离柱及保护柱（6.1.1），硝酸淋洗使用液（5.15.3），电导检测器（6.1.2）。此参考条件下得到的目标阳离子的标准色谱图见图 3。

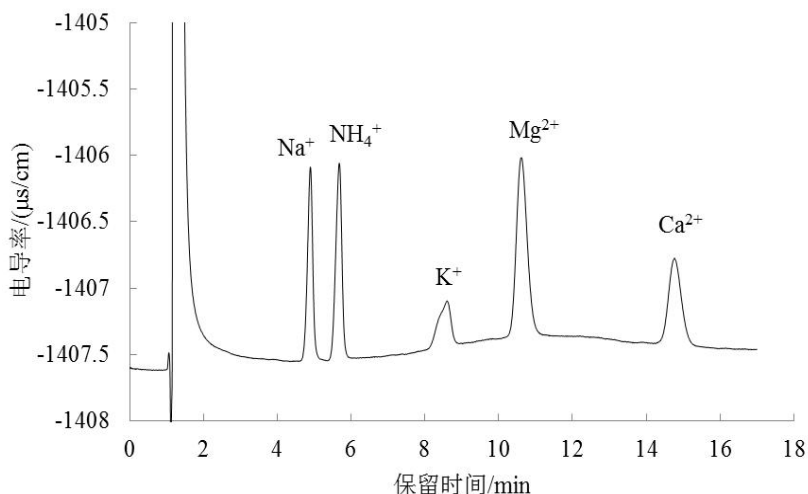


图 3 目标阳离子的标准色谱图（非抑制型）

8.2 标准曲线的绘制

根据被测样品中目标离子的浓度，选择合适的标准系列浓度范围，按照从低浓度到高浓度的顺序依次测定。以各离子的浓度为横坐标，峰面积或峰高为纵坐标，绘制标准曲线。

如，分别准确移取 0.00 ml、1.00 ml、2.00 ml、5.00 ml、10.00 ml、20.0 ml 混合标准使用液（5.14）置于一组 100 ml 容量瓶中，用水稀释定容混匀。配制成 0.00 mg/L、0.20 mg/L、0.40 mg/L、1.00 mg/L、2.00 mg/L、4.00 mg/L 6 个不同浓度的混合标准系列。

注：NH₄⁺的标准曲线需要根据实际情况选择采用一次或二次曲线拟合。

8.3 试样的测定

按照与绘制标准曲线相同的色谱条件（8.1）测定样品中的目标离子。以保留时间定性，峰面积或峰高定量。

注：对于超出目标离子线性范围的样品，可通过稀释样品的方式进行测定，同时记录稀释倍数（*D*）。

8.4 空白试验

按照与样品测定相同的色谱条件（8.1）测定空白试样（7.3）。以保留时间定性，峰面积或峰高定量。

9 结果计算与表示

9.1 结果计算

样品中目标阳离子（Na⁺、NH₄⁺、K⁺、Mg²⁺、Ca²⁺）的质量浓度（ ρ ，mg/L）按公式（1）计算。

$$\rho = \rho_s \times D \quad (1)$$

式中： ρ ——样品中某阳离子的质量浓度，mg/L；

ρ_s ——从标准曲线查得的某阳离子的质量浓度，mg/L；

D ——样品的稀释倍数。

9.2 结果表示

样品含量 ≥ 1.00 mg/L，保留三位有效数字；样品含量 < 1.00 mg/L，保留小数点后二位。

10 精密度和准确度

10.1 精密度

7家实验室对三个加标浓度（0.20 mg/L、2.00 mg/L 和 10.0 mg/L）的统一样品进行了测定。实验室内相对标准偏差分别为 0.3%~7.6%、0.2%~4.8%、0.0%~2.0%；实验室间相对标准偏差分别为 3.7%~7.9%、1.9%~6.7%、1.4%~3.2%；重复性限范围为 0.0141 mg/L~0.0255 mg/L、0.0845 mg/L~0.1767 mg/L、0.2235 mg/L~0.3145 mg/L；再现性限范围为 0.0284 mg/L~0.0456 mg/L、0.1295 mg/L~0.4227 mg/L、0.4489 mg/L~0.9595 mg/L。

10.2 准确度

7家实验室对目标阳离子的标准样品进行了测定。实验室内相对误差为-3.8%~4.6%，实验室间相对误差分别为 0.2%±0.8%、0.7%±1.4%、0.9%±1.9%、-1.9%±1.8%、0.2%±2.5%。

7家实验室对三个加标浓度（0.20 mg/L、2.00 mg/L 和 10.0 mg/L）的降水样品进行测定。实验室内加标回收率在 83.5%~128%，实验室间加标回收率均值为 99.5%~106%，实验室间加

标回收率标准偏差为 8.14%~20.7%。

11 质量保证和质量控制

11.1 标准曲线

一般至少需要 5 个浓度系列绘制标准曲线，Na⁺、K⁺、Mg²⁺、Ca²⁺标准曲线的相关系数应 ≥ 0.999 ，NH₄⁺标准曲线的相关系数应 ≥ 0.995 。

每批次样品应校核一次标准曲线。即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 $\leq 10\%$ ，否则应重新绘制标准曲线。

11.2 空白试验

分析样品前应先进行空白试验。空白试样中的目标物含量应低于相应的方法检出限，否则应查明原因，重新分析直至满足要求后再测定样品。

每批次样品应进行 1 个空白试样分析。样品数量多于 10 个，应按 10%的比例进行空白试样分析。

11.3 精密度

每批次样品应至少测定 10%的平行双样，样品数量少于 10 个时，应至少测定一个平行双样。平行双样测定结果的相对偏差应 $\leq 10\%$ 。

11.4 准确度

每批次样品（ ≤ 20 个）应至少做 1 个加标回收测定或有证标准样品测定。其中，加标回收率应控制在 70.0%~130%之间，标准样品测定值应在有效范围内。

12 注意事项

12.1 离子色谱仪应定期检定并在有效期内运行。

12.2 淋洗液浓度、环境温度等因素，都会影响目标物的分离度和保留时间。操作者可根据实际情况，参照本标准选择最佳的色谱条件进行测定。

12.3 同一批样品尽可能从低浓度到高浓度依次分析。