



中华人民共和国国家环境保护标准

HJ 812-2016

水质 可溶性阳离子（ Li^+ 、 Na^+ 、 NH_4^+ 、 K^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} ）的测定 离子色谱法

Water Quality-Determination of Water Soluble Cations (Li^+ 、 Na^+ 、 NH_4^+ 、 K^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+}) -Ion Chromatography

（发布稿）

本电子版为发布稿。请以中国环境科学出版社出版的正式标准文本为准。

2016-07-26 发布

2016-10-01 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.....	5
12 废物处理.....	6
13 注意事项.....	6
附录 A（资料性附录）方法的精密度和准确度.....	7
附录 B（资料性附录）阳离子标准溶液色谱图.....	9

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中 6 种可溶性阳离子 (Li^+ 、 Na^+ 、 NH_4^+ 、 K^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+}) 的离子色谱法。

本标准为首次发布。

本标准的附录 A 和附录 B 均为资料性附录。

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、北京市理化分析测试中心、内蒙古呼伦贝尔市环境监测站、广东环境保护工程职业学院和甘肃省张掖市环境监测站。

本标准环境保护部 2016 年 7 月 26 日批准。

本标准自 2016 年 10 月 1 日起实施。

本标准由环境保护部解释。

水质 可溶性阳离子（Li⁺、Na⁺、NH₄⁺、K⁺、Ca²⁺、Mg²⁺）的测定 离子色谱法

1 适用范围

本标准规定了测定水中可溶性阳离子（Li⁺、Na⁺、NH₄⁺、K⁺、Ca²⁺、Mg²⁺）的离子色谱法。

本标准适用于地表水、地下水、工业废水和生活污水中 6 种可溶性阳离子（Li⁺、Na⁺、NH₄⁺、K⁺、Ca²⁺、Mg²⁺）的测定。

当进样量为 25 μl 时，本方法 6 种可溶性阳离子的方法检出限和测定下限见表 1。

表 1 方法检出限和测定下限（mg/L）

离子名称	Li ⁺	Na ⁺	NH ₄ ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺
方法检出限	0.01	0.02	0.02	0.02	0.03	0.02
测定下限	0.04	0.08	0.08	0.08	0.12	0.08

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。

HJ 494 水质 采样技术指导

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

3 方法原理

水质样品中的阳离子，经阳离子色谱柱交换分离，抑制型或非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。

4 干扰和消除

4.1 样品中的某些疏水性化合物可能会影响色谱分离效果及色谱柱的使用寿命，可采用RP柱或C₁₈柱处理消除或减少其影响。

4.2 对保留时间相近的 2 种阳离子，当其浓度相差较大而影响低浓度离子的测定时，可通过稀释、调节流速、改变淋洗液配比等方式消除或减少干扰。

5 试剂和材料

除非另有说明，分析时均使用符合国家标准和分析纯试剂。实验用水为电阻率≥18 MΩ·cm（25℃），并经过 0.45 μm 微孔滤膜过滤的去离子水。

-
- 5.1 浓硝酸 (HNO_3): 优级纯, $\rho=1.42 \text{ g/ml}$ 。
 - 5.2 硝酸锂 (LiNO_3): 优级纯, 使用前应于 $105^\circ\text{C} \pm 5^\circ\text{C}$ 干燥恒重后, 置于干燥器中保存。
 - 5.3 硝酸钠 (NaNO_3): 优级纯, 使用前应于 $105^\circ\text{C} \pm 5^\circ\text{C}$ 干燥恒重后, 置于干燥器中保存。
 - 5.4 氯化铵 (NH_4Cl): 优级纯, 使用前应于 $105^\circ\text{C} \pm 5^\circ\text{C}$ 干燥恒重后, 置于干燥器中保存。
 - 5.5 硝酸钾 (KNO_3): 优级纯, 使用前应于 $105^\circ\text{C} \pm 5^\circ\text{C}$ 干燥恒重后, 置于干燥器中保存。
 - 5.6 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。
 - 5.7 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。
 - 5.8 甲磺酸: $\omega(\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}) \geq 99\%$ 。
 - 5.9 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。

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

称取 9.9337 g 硝酸锂 (5.2) 溶于适量水中, 全量转入 1000 ml 容量瓶, 用水稀释定容至标线, 混匀。转移至聚乙烯瓶中, 于 4°C 以下冷藏、避光和密封可保存 6 个月。亦可购买市售有证标准物质。

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

称取 3.6977 g 硝酸钠 (5.3) 溶于适量水中, 全量转入 1000 ml 容量瓶, 用水稀释定容至标线, 混匀。转移至聚乙烯瓶中, 于 4°C 以下冷藏、避光和密封可保存 6 个月。亦可购买市售有证标准物质。

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

称取 2.9654 g 氯化铵 (5.4) 溶于适量水中, 全量转入 1000 ml 容量瓶, 用水稀释定容至标线, 混匀。转移至聚乙烯瓶中, 于 4°C 以下冷藏、避光和密封可保存 6 个月。亦可购买市售有证标准物质。

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

称取 2.5857 g 硝酸钾 (5.5) 溶于适量水中, 全量转入 1000 ml 容量瓶, 用水稀释定容至标线, 混匀。转移至聚乙烯瓶中, 于 4°C 以下冷藏、避光和密封可保存 6 个月。亦可购买市售有证标准物质。

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

称取 5.8919 g 硝酸钙 (5.6) 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 (5.9), 用水稀释定容至标线, 混匀。转移至聚乙烯瓶中, 于 4°C 以下冷藏、避光和密封可保存 6 个月。亦可购买市售有证标准物质。

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

称取 10.5518 g 硝酸镁 (5.7) 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 (5.9), 用水稀释定容至标线, 混匀。转移至聚乙烯瓶中, 于 4°C 以下冷藏、避光和密封可保存 6 个月。亦可购买市售有证标准物质。

5.16 混合标准使用液

分别移取 10.0 ml 锂离子标准贮备液 (5.10)、250 ml 钠离子标准贮备液 (5.11)、10.0 ml 铵离子标准贮备液 (5.12)、50.0 ml 钾离子标准贮备液 (5.13)、250 ml 钙离子标准贮

备液（5.14）、50.0 ml 镁离子标准贮备液（5.15）于 1000 ml 容量瓶中，用水稀释定容至标线，混匀。配制成含有 10.0 mg/L 的 Li^+ 、250 mg/L 的 Na^+ 、10.0 mg/L 的 NH_4^+ 、50.0 mg/L 的 K^+ 、250 mg/L 的 Ca^{2+} 和 50.0 mg/L 的 Mg^{2+} 的混合标准使用液。

5.17 淋洗液

根据仪器型号及色谱柱说明书使用条件进行配制。以下给出的淋洗液条件供参考。

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

移取 65.58 ml 甲磺酸（5.8）溶于适量水中，全量转入 1000 ml 容量瓶，用水稀释定容至标线，混匀。该溶液贮存于玻璃试剂瓶中，常温下可保存 3 个月。

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

移取 40.00 ml 甲磺酸淋洗贮备液（5.17.1）于 2000 ml 容量瓶中，用水稀释定容至标线，混匀。

5.17.3 硝酸淋洗使用液： $c(\text{HNO}_3)=7.25\text{ mmol/L}$ 。

移取 14.50 ml 硝酸溶液（5.9）于 2000 ml 容量瓶中，用水稀释定容至标线，混匀。

6 仪器和设备

6.1 离子色谱仪：由离子色谱仪、操作软件及所需附件组成的分析系统。

6.1.1 色谱柱：阳离子分离柱（聚二乙烯基苯/乙基乙烯苯，具有羧酸或磷酸功能团、高容量色谱柱）和阳离子保护柱。一次进样可测定本方法规定的 6 种阳离子，峰的分离度不低于 1.5。

6.1.2 阳离子抑制器（选配）。

6.1.3 电导检测器。

6.2 抽气过滤装置：配有孔径 $\leq 0.45\text{ }\mu\text{m}$ 醋酸纤维或聚乙烯滤膜。

6.3 一次性水系微孔滤膜针筒过滤器：孔径 $0.45\text{ }\mu\text{m}$ 。

6.4 一次性注射器：1 ml~10 ml。

6.5 预处理柱：聚苯乙烯-二乙烯基苯为基质的 RP 柱或硅胶为基质键合 C_{18} 柱（去除疏水性化合物）等类型。

6.6 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 HJ 494、HJ/T 91 和 HJ/T 164 的相关规定进行样品的采集。采集的样品应尽快分析。若不能及时测定，应经抽气过滤装置（6.2）过滤，于 4°C 以下冷藏、避光保存。不同待测离子的保存时间和容器材质要求见表 2。

表 2 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	7 天
Na^+	聚乙烯瓶	7 天
NH_4^+	聚乙烯瓶或硬质玻璃瓶	2 天

K ⁺	聚乙烯瓶	7天
Ca ²⁺	聚乙烯瓶或硬质玻璃瓶	7天
Mg ²⁺	聚乙烯瓶或硬质玻璃瓶	7天

7.2 试样的制备

对于不含疏水性化合物等干扰物质的清洁水样，经抽气过滤装置（6.2）过滤后，可直接进样；也可用带有水系微孔滤膜针筒过滤器（6.3）的一次性注射器（6.4）进样。对含干扰物质的复杂水质样品，须用相应的预处理柱（6.5）进行有效去除后再进样。

7.3 空白试样的制备

以实验用水代替样品，按照与试样的制备（7.2）相同步骤制备空白试样。

8 分析步骤

8.1 离子色谱分析参考条件

根据仪器使用说明书优化测量条件或参数，可按照实际样品的基体及组成优化淋洗液浓度。以下给出的离子色谱分析条件供参考。

8.1.1 参考条件 1

阳离子分离柱（6.1.1）。甲磺酸淋洗使用液（5.17.2），流速：1.0 ml/min；抑制型电导检测器，连续自循环再生抑制器。进样量：25 μl。此参考条件下的阳离子标准溶液色谱图见附录 B 中的图 B.1。

8.1.2 参考条件 2

阳离子分离柱（6.1.1）。硝酸淋洗使用液（5.17.3），流速：0.9 ml/min；非抑制型电导检测器。进样量：25 μl。此参考条件下的阳离子标准溶液色谱图见附录 B 中的图 B.2。

8.2 标准曲线的绘制

分别准确移取 0.00 ml、1.00 ml、2.00 ml、5.00 ml、10.0 ml、20.0 ml 混合标准使用液（5.16）置于一组 100 ml 容量瓶中，用水稀释定容至标线，混匀。配制成 6 个不同浓度的混合标准系列，标准系列质量浓度见表 3。可根据被测样品的浓度确定合适的标准系列浓度范围。按其浓度由低到高的顺序依次注入离子色谱仪，记录峰面积（或峰高）。以各离子的质量浓度为横坐标，峰面积（或峰高）为纵坐标，绘制标准曲线。

表 3 阳离子标准系列质量浓度

离子名称	标准系列质量浓度 (mg/L)					
Li ⁺	0.00	0.10	0.20	0.50	1.00	2.00
Na ⁺	0.00	2.50	5.00	12.5	25.0	50.0
NH ₄ ⁺	0.00	0.10	0.20	0.50	1.00	2.00
K ⁺	0.00	0.50	1.00	2.50	5.00	10.0
Ca ²⁺	0.00	2.50	5.00	12.5	25.0	50.0
Mg ²⁺	0.00	0.50	1.00	2.50	5.00	10.0

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）和步骤（8.2），将试样（7.2）注入离子色

谱仪测定阳离子浓度，以保留时间定性，仪器响应值定量。

注 1：若测定结果超出标准曲线范围，应将样品用实验用水稀释处理后重新测定；可预先稀释 50 至 100 倍后试进样，再根据所得结果选择适当的稀释倍数重新进样分析，同时记录样品稀释倍数（f）。

8.4 空白试验

按照与试样的测定（8.3）相同的色谱条件和步骤，将空白试样（7.3）注入离子色谱仪测定阳离子浓度，以保留时间定性，仪器响应值定量。

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⁺、NH₄⁺、K⁺、Ca²⁺、Mg²⁺）的质量浓度（ ρ ，mg/L），按照公式（1）计算：

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

式中： ρ —— 样品中阳离子的质量浓度，mg/L；

h —— 试样中阳离子的峰面积（或峰高）；

h_0 —— 实验室空白试样中阳离子的峰面积（或峰高）；

a —— 回归方程的截距；

b —— 回归方程的斜率；

f —— 样品稀释倍数。

9.2 结果表示

当样品含量小于1 mg/L时，结果保留至小数点后二位；当样品含量大于或等于1 mg/L时，结果保留三位有效数字。

10 精密度和准确度

10.1 精密度

7家实验室对含 Li⁺、Na⁺、NH₄⁺、K⁺、Ca²⁺、Mg²⁺不同浓度水平的统一样品进行了测试，实验室内相对标准偏差范围在 0.1% ~ 7.0%之间；实验室间相对标准偏差范围在 0.9% ~ 10.0%之间。方法精密度测试结果见附录 A 中的表 A.1。

10.2 准确度

7家实验室对不同类型的水样统一基质加标样品进行了测定，加标回收率范围在 83.6% ~ 113.8%之间。方法准确度测试结果见附录 A 中的表 A.2。

11 质量保证和质量控制

11.1 空白试验

每批次（≤20个）样品应至少做2个实验室空白试验，空白试验结果应低于方法检出限。否则应查明原因，重新分析直至合格之后才能测定样品。

11.2 相关性检验

标准曲线的相关系数应 ≥ 0.995 ，否则应重新绘制标准曲线。

11.3 连续校准

每批次（ ≤ 20 个）样品，应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。

11.4 精密度控制

每批次（ ≤ 20 个）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 $\leq 10\%$ 。

11.5 准确度控制

每批次（ ≤ 20 个）样品，应至少做1个加标回收率测定，实际样品的加标回收率应控制在80%~120%之间。

12 废物处理

实验中产生的废液应集中收集，妥善保管，委托有资质的单位处理。

13 注意事项

13.1 分析废水样品时，所用的预处理柱应能有效去除样品基质中的疏水性化合物，同时对测定的阳离子不发生吸附。

13.2 高浓度重金属和过渡金属离子，会影响分离柱的分离效果及使用寿命。使用时应按照色谱柱说明书的要求，定期使用高浓度淋洗液及络合剂对分离柱进行再生处理。

附录 A

(资料性附录)

方法的精密度和准确度

7 家实验室测定的精密度和准确度数据汇总见表 A.1 和表 A.2。

表 A.1 方法的精密度

离子名称	精 密 度				
	平均值/ (mg/L)	实验室内相对 标准偏差/ %	实验室间相对 标准偏差/ %	重复性限 r / (mg/L)	再现性限 R / (mg/L)
Li ⁺	0.02	0.5~4.9	10.0	0.01	0.01
	0.20	0.2~1.2	2.7	0.01	0.02
	2.00	0.1~1.3	1.2	0.04	0.07
Na ⁺	0.24	0.4~3.8	3.4	0.01	0.03
	1.01	0.1~7.0	3.0	0.09	0.12
	9.95	0.1~2.0	0.9	0.27	0.36
NH ₄ ⁺	0.13	1.2~5.6	8.0	0.01	0.03
	1.02	0.2~3.6	1.7	0.05	0.07
	4.94	0.1~1.5	1.7	0.10	0.26
K ⁺	0.12	0.6~5.9	5.4	0.01	0.02
	1.99	0.1~3.5	2.9	0.10	0.19
	10.0	0.1~1.3	1.9	0.20	0.56
Ca ²⁺	0.56	0.3~3.6	3.3	0.03	0.06
	1.00	0.1~2.3	2.9	0.04	0.09
	10.0	0.1~1.8	1.0	0.26	0.36
Mg ²⁺	0.20	0.5~4.4	4.9	0.02	0.03
	1.01	0.1~2.1	1.9	0.09	0.10
	10.0	0.1~1.4	0.9	0.22	0.33

表 A.2 方法的准确度

离子名称	样品类型	原样浓度/ (mg/L)	加标量/ (mg/L)	加标回收率 P_i /%	加标回收率最终值 $\bar{P} \pm 2S_{\bar{P}}$ / %
Li ⁺	地表水	ND	0.10	86.2~94.4	91.0±6.2
	地下水	ND	0.10	89.6~95.3	92.3±4.2
	生活污水	ND	0.10	89.3~107.0	96.3±15.0
	工业废水	ND	0.10	92.3~100.9	95.9±6.8
Na ⁺	地表水	24.0	10.0	89.1~98.4	91.5±9.8
	地下水	6.07	5.00	99.4~109.3	103.6±8.6
	生活污水	1.77	2.00	93.6~107.9	98.6±9.6
	工业废水	1.99	2.00	88.5~103.5	94.2±10.2
NH ₄ ⁺	地表水	ND	2.50	85.9~94.7	90.8±7.2
	地下水	ND	2.50	87.0~92.4	90.7±3.8
	生活污水	0.16	0.20	84.9~105.3	97.8±14.0
	工业废水	0.01	0.50	94.2~109.1	101.2±11.0
K ⁺	地表水	1.36	1.50	88.9~113.8	99.3±16.8
	地下水	ND	2.50	84.6~97.4	89.9±8.8
	生活污水	0.11	0.20	89.8~112.0	103.4±14.4
	工业废水	0.46	0.50	84.4~106.8	92.9±17.2
Ca ²⁺	地表水	36.0	20.0	98.8~111.1	103.4±8.6
	地下水	16.1	10.0	85.2~90.1	87.8±3.4
	生活污水	0.77	1.00	90.7~109.0	98.4±12.0
	工业废水	7.49	10.0	88.5~103.7	97.6±9.8
Mg ²⁺	地表水	25.8	10.0	83.6~104.6	93.8±13.6
	地下水	5.93	5.00	85.3~89.9	87.6±3.8
	生活污水	0.07	0.20	87.3~110.6	97.9±16.8
	工业废水	0.93	2.00	92.6~107.8	101.3±11.6

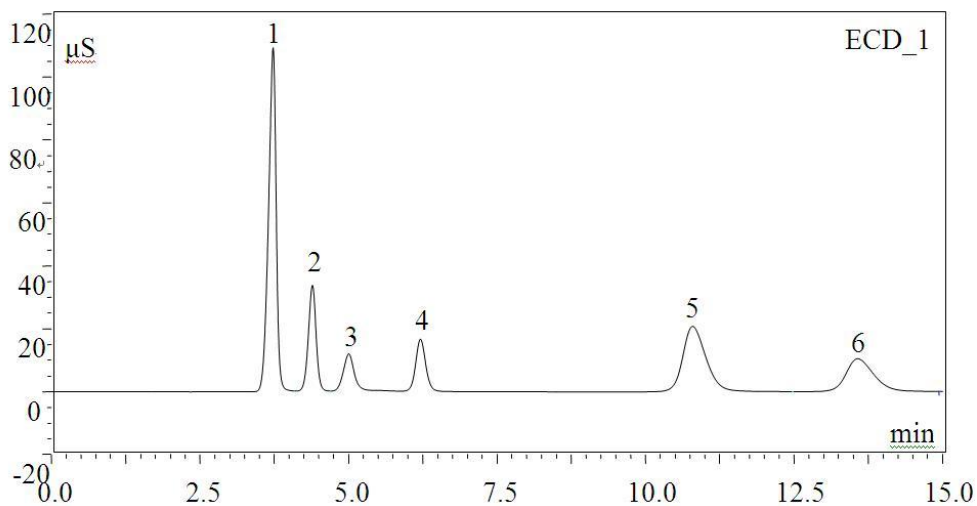
注：ND 表示未检出。

附录 B

(资料性附录)

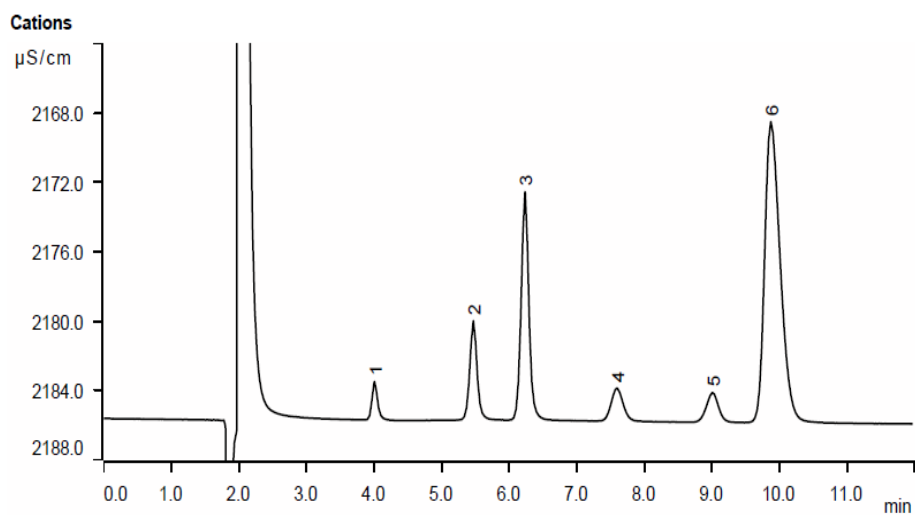
阳离子标准溶液色谱图

图 B.1 和图 B.2 给出了 2 种参考条件对应的阳离子标准溶液色谱图。



1—Li⁺; 2—Na⁺; 3—NH₄⁺; 4—K⁺; 5—Mg²⁺; 6—Ca²⁺

图 B.1 6 种阳离子标准溶液色谱图 (抑制型)



1—Li⁺; 2—Na⁺; 3—NH₄⁺; 4—Mg²⁺; 5—K⁺; 6—Ca²⁺

图 B.2 6 种阳离子标准溶液色谱图 (非抑制型)