

HJ

中华人民共和国国家环境保护标准

HJ□□□-201□

水质 磷酸盐的测定 离子色谱法

Water quality-Determination of phosphate by 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.....	2
8 分析步骤.....	2
9 结果计算与表示.....	4
10 精密度和准确度.....	4
11 质量控制和质量保证.....	4
12 注意事项.....	5

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，规范水中磷酸盐的测定方法，制定本标准。

本标准规定了测定地表水、地下水、降水、生活污水和工业废水中磷酸盐的离子色谱法。

本标准首次发布。

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：苏州市环境监测中心站。

本标准验证单位：苏州市疾病预防控制中心、苏州市自来水公司水质检测中心、中国科学院生态环境研究中心、泰州市环境监测中心站和苏州市水环境监测中心。

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 磷酸盐的测定 离子色谱法

1 适用范围

本标准规定了测定水中磷酸盐的离子色谱法。

本标准适用于地表水、地下水、降水、生活污水和工业废水中可溶性正磷酸盐的测定。

当进样量为50 μ l, 电导检测器量程为10000 μ S/cm时, 本方法的检出限为0.002mg/L, 测定下限为0.008mg/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。

GB13580.2 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

3 方法原理

样品随氢氧化钾淋洗液进入阴离子分离柱, 分离出样品中的磷酸根离子 (PO_4^{3-}), 用电导检测器进行检测。将样品的色谱峰与磷酸盐标准溶液的色谱峰相比较, 根据保留时间定性, 峰高或峰面积定量。

4 干扰和消除

某些金属离子如铁、铝等三价离子会影响磷酸盐的测定, 有机物会污染色谱柱和干扰样品的测定, 消除方法参见7.2。

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, 实验用水为电导率小于0.5 μ S/cm的去离子水, 并经过0.45 μ m微孔滤膜过滤。

5.1 氢氧化钾 (KOH): 优级纯。

5.2 磷酸二氢钾 (KH_2PO_4)

在 105 \pm 5 $^{\circ}$ C下烘至恒重, 于干燥器中冷却。

5.3 甲醇 (CH_3OH)。

5.4 氢氧化钾溶液: $c(\text{KOH}) = 100 \text{ mmol/L}$

称取 5.6104g 氢氧化钾 (5.1) 溶于适量水中, 溶解后移至 1000ml 容量瓶, 用水稀释至标线, 混匀。该溶液为淋洗液的贮备液, 贮存于聚乙烯瓶中。

5.5 磷酸二氢钾标准贮备液: $\rho(\text{PO}_4^{3-}\text{-P}) = 1000 \text{ mg/L}$

称取 4.3943g 磷酸二氢钾 (5.2) 溶于适量水中, 溶解后移至 1000ml 容量瓶, 用水稀释至标线, 混匀。该溶液贮存于聚乙烯瓶中, 在 4 $^{\circ}$ C下可保存一年。或直接购买市售有证标准溶液。

5.6 磷酸二氢钾标准使用液: $\rho(\text{PO}_4^{3-}\text{-P}) = 100 \text{ mg/L}$

准确量取 10.0ml 磷酸二氢钾标准贮备液 (5.5) 于 100ml 容量瓶中, 用水稀释至标线, 混匀。

5.7 载气: 氩气或空气。

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：阴离子分离柱和阴离子保护柱。

6.1.2 淋洗液控制器。

6.1.3 阴离子抑制器。

6.1.4 电导检测器：量程为 10000 μ S/cm。

6.2 预处理柱：C18 小柱、离子交换柱（H 柱）。可串联一起使用，也可单独使用。

6.3 微孔滤膜过滤器：装有 0.45 μ m 微孔滤膜。

6.4 一次性注射器。

6.5 一般实验室常用仪器和设备。

7 样品

7.1 水样的采集与保存

按照HJ/T 91、HJ/T 164或GB 13580.2的相关规定进行样品的采集和保存。

样品应经0.45 μ m微孔滤膜过滤器过滤，其滤液不加任何保存剂，收集于聚乙烯或玻璃瓶内，1 $^{\circ}$ C~5 $^{\circ}$ C条件下可保存一个月。对于地下水样品，经过滤的样品收集在聚乙烯或玻璃瓶内，0 $^{\circ}$ C~4 $^{\circ}$ C避光条件下可保存24h。

7.2 试样的制备

对于未知浓度的样品，在分析前先稀释100倍后进试样，再根据所得结果选择适当的稀释倍数重新进样分析。

7.2.1 较清洁试样

样品清澈，无重金属、有机物等干扰，经现场过滤（7.1）后，可直接进样。

7.2.2 受污染试样

对于污染严重、成分复杂的水样，除经现场过滤外，还需用预处理柱以去除干扰物质。

某些金属离子如铁、铝等三价离子会影响磷酸盐的测定，可采用离子交换柱（H柱）去除阳离子。

有机物会污染色谱柱和干扰样品的测定，可用C₁₈小柱去除有机碳化合物、芳烃染料、表面活性剂等有机物干扰。

用5ml注射器抽取已经现场过滤（7.1）的水样，共需抽取约15ml，在注射器前端套上预处理柱，轻推过柱。此过程应弃去初始的3ml试液，收集剩余的过柱洗脱液，待测。

8 分析步骤

8.1 仪器的调试

按照仪器说明书进行开机调试操作。梯度洗脱参考条件：淋洗液流速 1.0ml/min，OH⁻浓度见表 1。

表 1 淋洗液 OH⁻浓度表

时间 (min)	OH ⁻ 浓度 (mmol/L)
0~7	10
7~15	10~40

15~18.5	40
18.5~24	10

8.2 校准

8.2.1 标准系列的制备

在一组 100ml 容量瓶中，分别准确量取 0.00、0.02、0.10、0.20、0.50、1.00、2.00ml 磷酸盐标准使用液（5.6），用水稀释至标线并混匀。标准系列中磷酸盐的浓度（以 P 计）分别为：0.00、0.02、0.10、0.20、0.50、1.00、2.00 mg/L。标准溶液应置于室温避光处待测。

8.2.2 初始校准曲线的绘制

用注射器分别抽取经 0.45 μ m 微孔滤膜过滤器过滤的约 5ml 标准系列溶液，从低至高浓度依次进样，得到不同浓度磷酸盐的色谱图。以磷酸盐（以 P 计）的浓度（mg/L）为横坐标，峰高或峰面积为纵坐标，绘制校准曲线。

8.3 测定

按照与绘制校准曲线相同测定条件，用注射器抽取约 5ml 的待测试样（7.2）注入离子色谱仪中进行测定。以磷酸根离子保留时间定性，磷酸根离子的峰高或峰面积定量样品溶液中磷酸盐的质量浓度。标准色谱图见图 1。

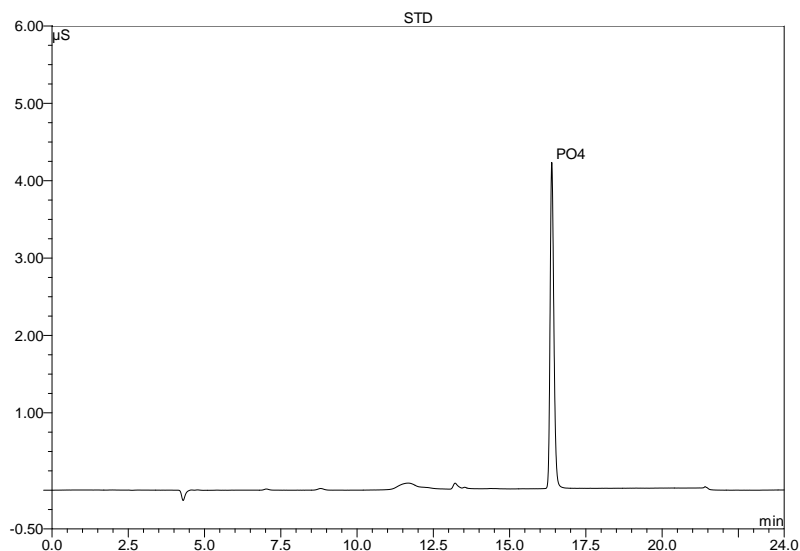


图 1 磷酸根离子的标准色谱图

8.4 空白试验

用经 0.45 μ m 微孔滤膜过滤器过滤的实验用水代替试样，按照 8.3 步骤进行空白样品测定。

9 结果计算与表示

9.1 结果计算

样品中磷酸盐的浓度（以 P 计，mg/L），按照公式（1）进行计算。

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

式中：

ρ ——水样中磷酸盐的浓度，mg/L；

h ——水样的峰高（或峰面积）；

h_0 ——空白峰高（或峰面积）；

b ——回归方程的斜率；

a ——回归方程的截距；

f ——稀释倍数。

9.2 结果表示

当样品含量小于 1mg/L 时，结果保留到小数点后三位；当样品含量大于等于 1mg/L 时，保留三位有效数字。

10 精密度和准确度

10.1 精密度

5 家实验室分别对磷酸盐浓度为 0.01mg/L、0.02mg/L、0.03mg/L 的统一样品进行了测定：实验室内相对标准偏差为：3.5%、2.4%、2.0%，实验室间相对标准偏差为 5.2%、3.6%、2.5%，重复性限为：0.000001mg/L, 0.000001mg/L, 0.000001mg/L, 再现性限为：0.002mg/L, 0.007mg/L, 0.016mg/L。

10.2 准确度

5 家实验室分别对磷酸盐浓度为 0.697mg/L±0.040mg/L、0.301mg/L±0.016mg/L 的有证标准物质进行了测定：相对误差分别为：-0.14%~0.86%，-2.7%~0.66%，相对误差最终值：0.37%±0.74%，-0.83%±2.8%。

5 家实验室分别对 3 种不同类型的实际样品进行了加标分析测定，加标回收率分别为：94.0%~103%、93.0%~102%、97.0%~105%，加标回收率最终值：97.4%±3.5%、96.4%±3.5%、101%±3.3%。

11 质量控制和质量保证

11.1 空白试验

每批样品应至少做一个全程序空白，要求空白值不得超过方法检出限。若超出则应查找原因，重新分析直至合格之后才能测定样品。

11.2 相关性检验、精密度控制、准确度控制

11.2.1 相关性检验

校准曲线的相关系数 $r \geq 0.999$ 。

11.2.2 精密度控制

每批样品应至少测定20%的平行双样（实验室10%，现场10%），样品数少于10个时，应至少测定一个平行双样。

分析每批样品时应均须至少做一份样品的平行双样。测定的平行双样允许差符合规定质控指标，磷酸盐浓度 $\leq 0.02\text{mg/L}$ 时，两次平行测定结果的相对偏差应 $\leq 25\%$ ；磷酸盐浓度为 $0.02\sim 0.60\text{mg/L}$ 时，两次平行测定结果的相对偏差应 $\leq 15\%$ ；磷酸盐浓度 $> 0.60\text{mg/L}$ 时，两次平行测定结果的相对偏差应 $\leq 10\%$ 。最终结果以双样测试值的平均值报出。若双样测试值超过规定允许差时，在样品保质期内，再加测一次，取允许差符合质控指标的两个测定值的平

均值报出。

11.2.3 准确度控制

采用标准物质或质控样品作为准确度控制手段，每批样品带一个已知浓度的质控样品。实验室自行配制的质控样测试结果应控制在标准值的90%~110%，标准物质测试结果应控制在保证值的95%~105%。实验室自行配制的质控样要注意与国家标准物质的比对。

每批样品应至少测定10%的加标回收样品，样品数少于10个时，应至少测定一个加标样品，加标浓度为原样品浓度的0.5倍~2倍，加标后的总浓度不超过方法的测定上限浓度值，加标回收率应在90~110%之间。

11.3 校准标准点

每分析20个样品或一个批次样品（样品量少于20个），应分析一个校准曲线的中间点浓度标准溶液，其测定结果与最近一次初始校准曲线该点浓度的相对偏差应小于等于10%。

12 注意事项

12.1 注意整个系统不要进气泡，否则会影响分离效果。

12.2 C₁₈柱使用前需进行活化，其活化过程为：用注射器分别量取10ml甲醇（5.3）和15ml水，轻推过柱，将小柱平放约30min，即可开始使用。