

中华人民共和国国家环境保护标准

HJ 1005-2018

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

（发布稿）

本电子版为发布稿。请以中国环境出版集团出版的正式标准文本为准。

2018-12-26 发布

2019-06-01 实施

生态环境部 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.....	4
10 精密度和准确度.....	5
11 质量保证和质量控制.....	5
12 注意事项.....	6
附录 A（资料性附录） 阳离子标准溶液色谱图.....	7
附录 B（资料性附录） 方法精密度和准确度.....	8

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》，保护生态环境，保障人体健康，规范降水中阳离子（ Na^+ 、 NH_4^+ 、 K^+ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} ）的测定方法，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+} ）的离子色谱法。

本标准的附录A和附录B为资料性附录。

本标准为首次发布。

本标准由生态环境部生态环境监测司、法规与标准司组织制订。

本标准起草单位：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、太原市环境监测中心站、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和重庆市沙坪坝区环境监测站。

本标准生态环境部2018年12月26日批准。

本标准自2019年6月1日起实施。

本标准由生态环境部解释。

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

警告：实验中使用的硝酸、甲磺酸等化学试剂具有强烈的腐蚀性和刺激性，试剂配制过程应在通风橱内进行；操作时应按照要求佩戴防护器具，避免吸入呼吸道或接触皮肤和衣物。

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。

当进样体积为 25 μl 时，Na⁺、NH₄⁺、K⁺、Mg²⁺、Ca²⁺的方法检出限分别为 0.02 mg/L、0.02 mg/L、0.03 mg/L、0.02 mg/L 和 0.03 mg/L，测定下限分别为 0.08 mg/L、0.08 mg/L、0.12 mg/L、0.08 mg/L 和 0.12 mg/L。

2 规范性引用文件

本标准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

HJ/T 165 酸沉降监测技术规范

3 方法原理

降水样品中的目标离子随淋洗液进入离子色谱柱分离，经电导检测器检测，根据保留时间定性，峰高或峰面积定量。

4 干扰和消除

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。

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试剂。实验用水为电阻率 $\geq 18.2 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$ （25℃），新制备的去离子水。

5.1 硝酸： $\rho(\text{HNO}_3) = 1.42 \text{ g/ml}$ 。

5.2 氯化钠（NaCl）。

使用前经 $105^{\circ}\text{C} \pm 5^{\circ}\text{C}$ 干燥恒重后，置于干燥器内保存。

5.3 氯化铵 (NH_4Cl)。

使用前经 $105^{\circ}\text{C} \pm 5^{\circ}\text{C}$ 干燥恒重后，置于干燥器内保存。

5.4 氯化钾 (KCl)。

使用前经 $105^{\circ}\text{C} \pm 5^{\circ}\text{C}$ 干燥恒重后，置于干燥器内保存。

5.5 氯化钙 (CaCl_2)。

使用前经 $105^{\circ}\text{C} \pm 5^{\circ}\text{C}$ 干燥恒重后，置于干燥器内保存。

5.6 氯化镁 (MgCl_2)。

使用前经 $105^{\circ}\text{C} \pm 5^{\circ}\text{C}$ 干燥恒重后，置于干燥器内保存。

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

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

移取 68 ml 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： $\rho(\text{Na}^+) = 1000 \text{ mg/L}$ 。

准确称取 2.5435 g 氯化钠 (5.2) 溶于少量水中，转移至 1000 ml 容量瓶，用水稀释定容至标线。转移至塑料试剂瓶中， 4°C 以下冷藏避光密封，可保存 6 个月。亦可购买市售有证标准溶液。

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

准确称取 2.9722 g 氯化铵 (5.3) 溶于少量水中，转移至 1000 ml 容量瓶，用水稀释定容至标线。转移至塑料试剂瓶中， 4°C 以下冷藏避光密封，可保存 6 个月。亦可购买市售有证标准溶液。

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

准确称取 1.9102 g 氯化钾 (5.4) 溶于少量水中，转移至 1000 ml 容量瓶，用水稀释定容至标线。转移至塑料试剂瓶中， 4°C 以下冷藏避光密封，可保存 6 个月。亦可购买市售有证标准溶液。

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

准确称取 2.7750 g 氯化钙 (5.5) 溶于少量水中，转移至 1000 ml 容量瓶，加入 1.00 ml 硝酸溶液 (5.8)，用水稀释定容至标线。转移至塑料试剂瓶中， 4°C 以下冷藏避光密封，可保存 6 个月。亦可购买市售有证标准溶液。

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

准确称取 3.9583 g 氯化镁 (5.6) 溶于少量水中，转移至 1000 ml 容量瓶，加入 1.00 ml 硝酸溶液 (5.8)，用水稀释定容至标线。转移至塑料试剂瓶中， 4°C 以下冷藏避光密封，可保存 6 个月。亦可购买市售有证标准溶液。

5.14 混合标准使用液： $\rho = 100 \text{ mg/L}$ 。

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 100 ml 容量瓶中，用水稀释定容至标线。

5.15 淋洗液

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，转移至 1000 ml 容量瓶，用水稀释定容至标线。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，用水稀释定容至标线。

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）于 2000 ml 容量瓶中，用水稀释定容至标线。

注：也可根据仪器型号及色谱柱说明书进行淋洗液的配制。

5.16 水系微孔滤膜：孔径 $0.45\ \mu\text{m}$ 。

6 仪器和设备

6.1 离子色谱仪：具电导检测器。

6.2 色谱柱。

6.2.1 阳离子色谱柱 I：长 250 mm，内径 4 mm，填料为聚丙烯酸、聚苯乙烯/二乙烯苯等，键合羧酸基或磷酸基等官能团，配备相应的保护柱。或其他等效阳离子色谱柱。

6.2.2 阳离子色谱柱 II：长 150 mm，内径 4 mm，填料为硅胶等，键合羧酸基等官能团，配备相应的保护柱。或其他等效阳离子色谱柱。

6.3 阳离子电解再生抑制器（选配）。

6.4 样品瓶：聚乙烯等塑料材质。

6.5 一般实验室常用仪器和设备。

7 样品

7.1 样品采集

按照 GB 13580.2 和 HJ/T 165 的相关规定进行样品采集。

采集的样品经水系微孔滤膜（5.16）过滤后转移至样品瓶（6.4）。

7.2 样品保存

样品于 4°C 以下冷藏密封保存。其中， NH_4^+ 于 24 h 内完成测定， Na^+ 、 K^+ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 于 28 d 内完成测定。

注：雪水等固态降水样品应待其自然融化后再过滤取样，不得在其完全融化前取部分样品进行测定。

8 分析步骤

8.1 仪器参考条件

8.1.1 参考条件 1

阳离子色谱柱 I（6.2.1），柱温： 35°C 。甲磺酸淋洗使用液（5.15.2），流速： 1.0 ml/min 。阳离子电解再生抑制器（6.3），电导检测器。进样体积： $25\ \mu\text{l}$ 。此参考条件下测定目标离

子标准溶液得到的离子色谱图参见附录 A 中的图 A.1。

8.1.2 参考条件 2

阳离子色谱柱 II (6.2.2), 柱温: 35°C。硝酸淋洗使用液 (5.15.3), 流速: 0.9 ml/min。电导检测器。进样体积: 25 μ l。此参考条件下测定目标离子标准溶液得到的离子色谱图参见附录 A 中的图 A.2。

8.2 标准曲线的建立

分别准确移取 0 ml、0.20 ml、1.00 ml、5.00 ml、10.00 ml、20.00 ml 混合标准使用液 (5.14) 于一组 100 ml 容量瓶中, 用水稀释定容至标线, 配制成参考质量浓度分别为 0 mg/L、0.20 mg/L、1.00 mg/L、5.00 mg/L、10.0 mg/L、20.0 mg/L 的混合标准系列。按照仪器参考条件 (8.1), 由低浓度到高浓度依次测定。以目标离子的质量浓度 (mg/L) 为横坐标, 峰高或峰面积为纵坐标, 建立标准曲线。

注 1: 可根据被测样品中目标离子的浓度水平选择合适的标准系列浓度范围。

注 2: 抑制电导法测定 NH_4^+ 时, 标准曲线采用二次拟合; 非抑制电导法测定 NH_4^+ 时, 标准曲线采用一次拟合。

8.3 样品测定

按照与标准曲线的建立 (8.2) 相同的条件和步骤, 进行样品的测定。如果样品浓度高于标准曲线最高点浓度, 也可将样品稀释后测定, 同时记录稀释倍数 D 。

8.4 空白试验

以实验用水代替样品, 按照与样品测定 (8.3) 相同的条件和步骤进行空白样品的测定。

9 结果计算与表示

9.1 定性分析

根据样品中目标离子的保留时间定性。

9.2 结果计算

样品中目标离子 (Na^+ 、 NH_4^+ 、 K^+ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+}) 的质量浓度 (mg/L), 按照公式 (1) 进行计算:

$$\rho_i = \rho_{is} \times D \quad (1)$$

式中: ρ_i ——样品中第 i 种阳离子的质量浓度, mg/L;

ρ_{is} ——由标准曲线得到的第 i 种阳离子的质量浓度, mg/L;

D ——样品的稀释倍数。

9.3 结果表示

测定结果小数点后位数的保留与方法检出限一致，最多保留三位有效数字。

10 精密度和准确度

10.1 精密度

7 个实验室对含 Na^+ 、 NH_4^+ 、 K^+ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 浓度为 0.15 mg/L~2.94 mg/L 的统一有证标准样品进行了 6 次重复测定：实验室内相对标准偏差为 0.0%~5.9%；实验室间相对标准偏差为 0.9%~2.6%；重复性限为 0.02 mg/L~0.09 mg/L；再现性限为 0.02 mg/L~0.14 mg/L。

7 个实验室对含 Na^+ 、 NH_4^+ 、 K^+ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 浓度为 0.20 mg/L~10.2 mg/L 的空白加标样品进行了 6 次重复加标测定：实验室内相对标准偏差为 0.0%~8.5%；实验室间相对标准偏差为 1.3%~7.8%；重复性限为 0.02 mg/L~0.31 mg/L；再现性限为 0.03 mg/L~0.95 mg/L。

7 个实验室对 2 个加标浓度的降水样品进行了 6 次重复测定：实验室内相对标准偏差为 0.0%~5.8%，实验室间相对标准偏差为 2.8%~9.5%，重复性限为 0.07 mg/L~0.42 mg/L，再现性限为 0.17 mg/L~1.88 mg/L。

方法精密度具体测试结果参见附录 B 中的表 B.1~表 B.3。

10.2 准确度

7 个实验室对含 Na^+ 、 NH_4^+ 、 K^+ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 浓度为 0.15 mg/L~2.94 mg/L 的统一有证标准样品进行了 6 次重复测定：实验室内相对误差为-3.8%~4.6%。

7 个实验室对含 Na^+ 、 NH_4^+ 、 K^+ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 浓度为 0.08 mg/L~10.3 mg/L 的降水样品进行了 6 次重复加标测定，5 种目标离子加标浓度为 0.20 mg/L~10.0 mg/L：加标回收率为 89.0%~120%。

方法准确度具体测试结果参见附录 B 中的表 B.4~表 B.5。

11 质量保证和质量控制

11.1 分析样品前应先进行空白试验。每 20 个样品或每批次（ ≤ 20 个/批）应至少做 1 个空白样品分析。空白样品中的目标离子含量应低于方法检出限。

11.2 采用至少 6 个浓度点（含零浓度点）的标准系列建立标准曲线，曲线的相关系数应 ≥ 0.995 。每 20 个样品或每批次（ ≤ 20 个/批）应同时测定标准曲线。

11.3 每 20 个样品或每批次（ ≤ 20 个/批）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 $\leq 15\%$ 。

11.4 每 20 个样品或每批次（ ≤ 20 个/批）应至少做 1 个加标回收测定或有证标准物质测定。其中，加标回收率应控制在 85%~120%之间，标准物质测定值应在其给出的不确定范围内。

12 废物处理

实验中产生的废液应集中收集，做好标识，分类管理和处置。

13 注意事项

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

附录 A
(资料性附录)
阳离子标准溶液色谱图

图 A.1 和图 A.2 分别给出了抑制电导法和非抑制电导法测定目标离子标准溶液得到的离子色谱图。

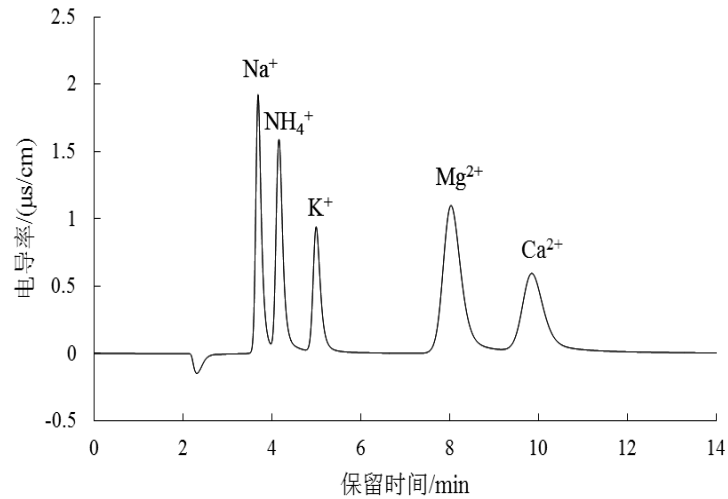


图 A.1 阳离子标准溶液色谱图 (抑制电导法, $\rho=1.00 \text{ mg/L}$)

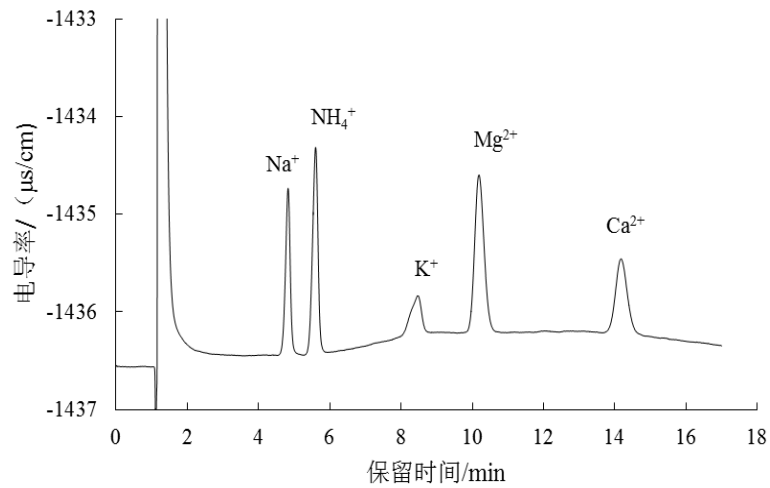


图 A.2 阳离子标准溶液色谱图 (非抑制电导法, $\rho=1.00 \text{ mg/L}$)

附录 B
(资料性附录)
方法精密度和准确度

7 个实验室测定的精密度和准确度数据汇总见表 B.1~表 B.5。

表 B.1 方法精密度(有证标准样品)

离子名称	批号	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)
Na ⁺	202819	1.30	0.2~3.5	0.9	0.06	0.06
NH ₄ ⁺	200582	2.94	0.3~1.6	1.4	0.09	0.14
K ⁺	202713	1.99	0.2~2.9	1.6	0.08	0.11
Mg ²⁺	203013	0.15	0.0~5.9	2.5	0.02	0.02
Ca ²⁺	202915	1.56	0.3~3.5	2.6	0.08	0.13

表 B.2 方法精密度(空白样品加标)

离子名称	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)
Na ⁺	0.20	0.0~4.4	7.8	0.02	0.05
	2.00	0.2~2.2	1.8	0.08	0.13
	10.2	0.0~1.7	2.6	0.26	0.77
NH ₄ ⁺	0.20	0.0~6.2	5.0	0.02	0.03
	2.05	0.2~2.2	4.8	0.08	0.29
	10.2	0.4~1.9	3.1	0.31	0.95
K ⁺	0.21	2.0~7.6	3.8	0.02	0.03
	2.04	0.2~3.2	2.5	0.12	0.18
	10.1	0.0~1.8	1.8	0.28	0.56
Mg ²⁺	0.20	0.0~8.5	4.8	0.02	0.03
	2.01	0.2~4.0	3.2	0.12	0.21
	10.0	0.0~1.4	1.3	0.21	0.42
Ca ²⁺	0.20	0.0~5.8	4.7	0.03	0.04
	2.08	0.2~4.8	6.7	0.16	0.42
	9.91	0.1~2.0	1.5	0.29	0.48

表 B.3 方法精密度(实际样品加标)

离子名称	原始浓度 (mg/L)	加标浓度 (mg/L)	加标浓度测定均值 (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)
Na ⁺	0.31~7.01	2.00	2.07	0.4~3.1	4.2	0.08	0.25
		10.0	10.3	0.0~2.6	3.3	0.42	1.02
NH ₄ ⁺	0.37~2.24	2.00	2.06	0.3~2.8	9.5	0.07	0.55
		10.0	10.2	0.0~3.0	6.5	0.31	1.88
K ⁺	0.08~2.44	2.00	2.05	0.6~2.1	2.8	0.08	0.17
		10.0	10.4	0.0~2.8	2.9	0.40	0.91
Mg ²⁺	0.08~1.06	2.00	2.02	0.3~3.6	4.2	0.08	0.25
		10.0	10.2	0.4~1.7	4.8	0.25	1.38
Ca ²⁺	0.69~10.3	2.00	1.95	0.9~5.8	4.8	0.15	0.29
		10.0	10.2	0.5~2.3	5.3	0.38	1.53

表 B.4 方法准确度(有证标准样品)

离子名称	批号	平均值 (mg/L)	实验室内相对误差 \overline{RE} (%)	实验室间相对误差最终值 $\overline{RE} \pm 2 S_{\overline{RE}}$ (%)
Na ⁺	202819	1.30	-0.8~1.5	0.3±1.8
NH ₄ ⁺	200582	2.94	-1.0~2.7	0.8±2.8
K ⁺	202713	1.99	-1.0~3.0	1.0±3.2
Mg ²⁺	203013	0.15	-2.0~4.6	-1.1±5.0
Ca ²⁺	202915	1.56	-3.8~3.2	0.3±5.0

表 B. 5 方法准确度 (实际样品加标)

目标离子 名称	原始浓度 (mg/L)	加标浓度 (mg/L)	加标回收率 \bar{P} (%)	加标回收率最终值 $\bar{P} \pm 2S_{\bar{P}}$ (%)
Na ⁺	0.31~7.01	0.20~10.0	106~120	107±14.0
NH ₄ ⁺	0.37~2.24	0.20~2.00	89.0~117	102±21.0
K ⁺	0.08~2.44	0.20~2.00	100~115	107±11.4
Mg ²⁺	0.08~1.06	0.20~2.00	90.0~110	101±18.8
Ca ²⁺	0.69~10.3	2.00~10.0	94.0~111	101±17.8