

中华人民共和国国家环境保护标准

HJ 669-2013

水质 磷酸盐的测定 离子色谱法

Water quality-Determination of phosphate-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。

2013-10-25发布

2014-01-01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 术语和定义.....	1
4 方法原理.....	1
5 干扰和消除.....	1
6 试剂和材料.....	1
7 仪器和设备.....	2
8 样品.....	2
9 分析步骤.....	2
10 结果计算与表示.....	3
11 精密度和准确度.....	4
12 质量控制和质量保证.....	4
13 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，规范水中可溶性磷酸盐的测定方法，制定本标准。

本标准规定了测定地表水、地下水、降水中可溶性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、苏州市水环境监测中心和苏州市环境监测中心站。

本标准环境保护部2013年10月25日批准。

本标准自2014年1月1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可溶性磷酸盐的离子色谱法。

本标准适用于地表水、地下水和降水中可溶性磷酸盐的测定。

当进样体积为50 μ l时,本标准测定可溶性磷酸盐(以 PO_4^{3-} 计)的方法检出限为0.007mg/L,测定下限为0.028mg/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。

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
HJ 493	水质采样 样品的保存和管理技术规定

3 术语和定义

下列术语和定义适用于本标准。

可溶性磷酸盐 (soluble ortho-phosphate)

指通过 0.45 μ m 微孔滤膜过滤,在本标准规定的色谱条件下,以 PO_4^{3-} 形式被检测的正磷酸盐(包括 H_2PO_4^- 、 HPO_4^{2-} 和 PO_4^{3-})。

4 方法原理

试料中以各种形式存在的正磷酸盐随强碱性淋洗液进入阴离子色谱柱,以磷酸根(PO_4^{3-})的形式被分离出来后,用电导检测器检测。根据保留时间定性,外标法定量。

5 干扰和消除

某些金属离子可能会影响磷酸盐的测定,可采用阳离子交换柱(H型)去除;样品中有机物含量较高时,需用C18柱(7.2)去除干扰物质。

6 试剂和材料

除非另有说明,分析时均使用符合国家标准的分析纯试剂和电导率小于 0.5 μ S/cm 并经过 0.45 μ m 微孔滤膜过滤的去离子水或同等纯度的水。

6.1 氢氧化钾 (KOH): 优级纯。

6.2 磷酸二氢钾 (KH_2PO_4): 优级纯。

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

6.3 甲醇 (CH_3OH)。

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

称取 5.610g 氢氧化钾(6.1)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。

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

称取 1.4329g 磷酸二氢钾（6.2）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℃ 下可保存 6 个月。也可以购买市售有证标准溶液。

6.6 磷酸二氢钾标准使用液： $\rho(\text{PO}_4^{3-})=10.0\text{mg/L}$

准确量取 1.00ml 磷酸二氢钾标准贮备液（6.5）于 100ml 容量瓶中，用水稀释至标线，混匀。该溶液在 4℃ 下可保存三个月。

6.7 醋酸纤维微孔滤膜：孔径 0.45 μm （可配合注射器使用）。

7 仪器和设备

7.1 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。

7.1.1 色谱柱：阴离子分离柱和阴离子保护柱（大容量烷醇季胺基团阴离子交换柱）。

7.1.2 淋洗液控制器（淋洗液在线发生器）。

7.1.3 阴离子抑制器。

7.1.4 电导检测器。

7.2 预处理柱：阳离子交换柱（H 型柱）、C18 固相萃取柱。

7.3 注射器：5ml，20ml。

7.4 一般实验室常用仪器和设备。

8 样品

8.1 水样的采集与保存

按照 HJ/T 91、HJ/T 164 和 HJ 493 的相关规定进行样品的采集。

样品应经 0.45 μm 微孔滤膜过滤，其滤液不加任何保存剂，收集于聚乙烯或玻璃瓶内，在 0℃~4℃ 下可保存 48h。

8.2 试样的制备

样品清洁，不存在重金属、有机物等干扰的水样，经现场过滤（8.1）后，可直接进样。

注1：对于未知浓度的样品，在分析前先稀释 100 倍后进样，再根据所得结果选择适当的稀释倍数重新进样分析。

注2：有重金属干扰的样品，经现场过滤后，用阳离子交换柱（7.2）去除。

9 分析步骤

9.1 仪器参考条件

按照仪器说明书操作仪器。梯度淋洗参考条件，见表 1。

表 1 梯度洗脱参考条件

t (min)	C_{OH^-} (mmol/L)
0~7	10
7~15	10~40
15~18.5	40

18.5~24	10
---------	----

注 3: 淋洗液流速: 1.0ml/min,)

9.2 校准

9.2.1 标准系列的制备

分别准确量取 0.00ml、0.20ml、1.00ml、2.00ml、5.00ml、10.00ml 和 20.00ml 磷酸二氢钾标准使用液 (6.6), 用水稀释定容至 100ml, 混匀。标准系列中磷酸盐的浓度 (以 PO_4^{3-} 计) 分别为: 0.000 mg/L、0.020 mg/L、0.100 mg/L、0.200 mg/L、0.500 mg/L、1.00 mg/L 和 2.00 mg/L。

9.2.2 校准曲线的绘制

将上述标准系列分别通过微孔滤膜(6.7)过滤, 从低至高浓度依次进样, 进样体积为 50 μl , 得到不同浓度磷酸盐的色谱图。以磷酸盐的浓度 (以 PO_4^{3-} 计, mg/L) 为横坐标, 峰高或峰面积为纵坐标, 绘制校准曲线。磷酸根离子的色谱图见图 1。

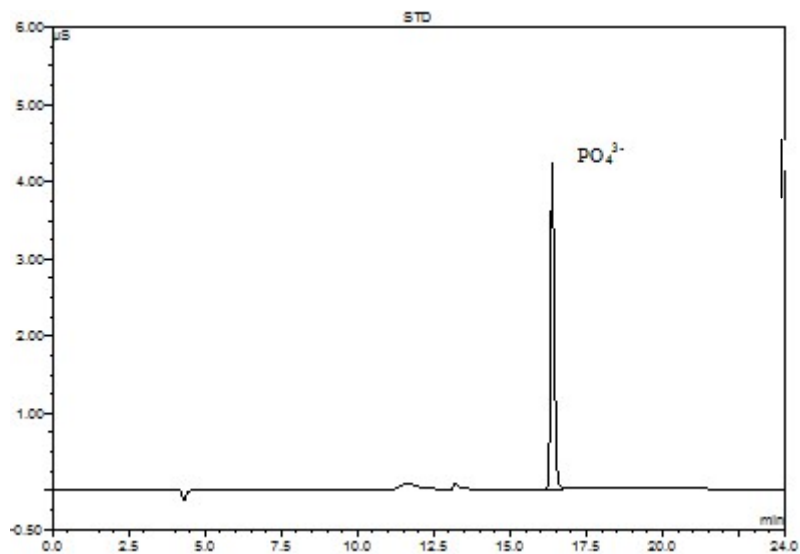


图 1 磷酸根离子色谱图

9.3 测定

按照与绘制校准曲线相同的色谱条件和步骤, 进行样品的测定。

9.4 空白试验

用实验用水代替试样, 按照 9.3 步骤进行空白试验。

10 结果计算与表示

10.1 结果计算

样品中磷酸盐的浓度 (以 PO_4^{3-} 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 ——样品中磷酸盐的浓度, mg/L;

h ——样品中磷酸根的峰高 (或峰面积);

h_0 ——空白样品中磷酸根的峰高（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。

10.2 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。

11 精密度和准确度

11.1 精密度

6 家实验室分别对磷酸盐浓度为 0.033mg/L、0.923mg/L 和 2.137mg/L 的统一样品进行了测定，实验室内相对标准偏差分别为：1.7%~6.6%，1.3%~2.8%和 0.5%~2.7%，实验室间相对标准偏差分别为 5.0%，1.2%和 1.8%，重复性限分别为：0.004mg/L，0.058mg/L 和 0.087mg/L，再现性限分别为：0.006mg/L，0.061mg/L 和 0.133mg/L。

11.2 准确度

6家实验室对磷酸盐浓度为0.697mg/L±0.040mg/L和0.301mg/L±0.016mg/L的有证标准物质进行测定，相对误差分别为0.2%~3.9%和0.4%~2.7%。相对误差最终值分别为0.51%±0.32%和1.35%±0.90%。

6 家实验室对磷酸盐浓度为 0.012 mg/L~0.344 mg/L、0.034 mg/L ~0.595 mg/L 和 0.073 mg/L ~1.14mg/L 的 3 种实际样品进行加标回收测定，加标回收率分别为：94.0% ~103%，93.0%~102% 和 97.0%~105%；加标回收率最终值分别为 97.2%±3.1%，97.3%±3.9%和 99.4%±5.2%。

12 质量控制和质量保证

12.1 空白试验

每批样品应至少做2个全程序空白，空白值不得超出方法检出限。否则应查找原因，重新分析直至合格之后才能测定样品。

12.2 相关性检验

校准曲线的相关系数 $r \geq 0.995$ 。

12.3 中间浓度检查

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中间点浓度的标准溶液，其测定结果与最近一次校准曲线该点浓度的相对误差应 $\leq 10\%$ 。否则，需重新绘制校准曲线。

12.4 精密度控制

每批样品应至少测定10%的平行双样，样品数少于10个时，应至少测定一个平行双样。当样品的磷酸盐浓度为0.028~0.280mg/L时，平行测定结果的相对偏差应 $\leq 20\%$ ；当样品中磷酸盐浓度为0.280~2.00mg/L时，平行测定结果的相对偏差应 $\leq 10\%$ 。

12.5 准确度控制

每批样品应至少测定10%的加标样品，样品数量少于10个时，应至少测定一个加标样品。当样品中磷酸盐浓度为0.028~0.280mg/L时，加标回收率应在75~125%之间；当样品中磷酸盐

浓度为0.280~2.00mg/L时，加标回收率应在85~115%之间。

13 注意事项

- 13.1 注意整个系统不要进气泡，否则会影响分离效果。
 - 13.2 C18柱使用前需依次用甲醇（6.3）和去离子水活化。
-