

水质 高氯酸盐的测定 离子色谱法

Water quality—Determination of perchlorate—Ion chromatography

2024 - 05 - 13 发布

2024 - 07 - 13 实施

湖南省生态环境厅
湖南省市场监督管理局

发布

目 次

| | |
|----------------------------|-----|
| 前言 | III |
| 1 范围 | 1 |
| 2 规范性引用文件 | 1 |
| 3 方法原理 | 1 |
| 4 干扰及消除 | 1 |
| 5 试剂和材料 | 1 |
| 6 仪器和设备 | 2 |
| 7 样品 | 2 |
| 8 分析步骤 | 3 |
| 9 结果计算与表示 | 4 |
| 10 准确度 | 4 |
| 11 质量保证和质量控制 | 5 |
| 12 废物处置 | 5 |
| 13 注意事项 | 5 |
| 附录 A (资料性) 高氯酸盐参考色谱图 | 6 |
| 附录 B (资料性) 方法准确度 | 7 |

前 言

本文件按照 GB/T 1.1—2020《标准化工作导则 第1部分：标准化文件的结构和起草规则》的规定起草。

请注意本文件的某些内容可能涉及专利。本文件的发布机构不承担识别专利的责任。

本文件由湖南省生态环境厅提出并归口。

本文件起草单位：湖南省生态环境监测中心、湖南省岳阳生态环境监测中心、湖南省衡阳生态环境监测中心、国检测试控股集团湖南华科科技有限公司、湖南省环境保护科学研究院。

本文件验证单位：湖南省株洲生态环境监测中心、湖南省永州生态环境监测中心、湖南水科检验检测有限公司、湖南省常德生态环境监测中心、湖南省邵阳生态环境监测中心、湖南省怀化生态环境监测中心、核工业二三〇研究所、湖南省郴州生态环境监测中心、江西省生态环境监测中心、四川省成都生态环境监测中心站、长沙市浏阳生态环境监测站。

水质 高氯酸盐的测定 离子色谱法

警告：实验室中使用的高氯酸盐、甲醇等化学试剂对人体健康有害，操作时应按规定要求佩戴防护器具，避免接触皮肤和衣物。

1 范围

本文件规定了测定水中高氯酸盐的离子色谱法。

本文件适用于地表水、地下水、生活污水和工业废水中高氯酸盐的测定。

当进样体积为 500 μ l，采用碳酸盐淋洗体系时，方法检出限为 0.004 mg/L，测定下限为 0.016 mg/L；当进样体积为 500 μ l，采用氢氧根淋洗体系时，方法检出限为 0.005 mg/L，测定下限为 0.020 mg/L。

2 规范性引用文件

下列文件中的内容通过文中的规范性引用而构成本文件必不可少的条款。其中，注日期的引用文件，仅该日期对应的版本适用于本文件；不注日期的引用文件，其最新版本（包括所有的修改单）适用于本文件。

- HJ 91.1 污水监测技术规范
- HJ 91.2 地表水环境质量监测技术规范
- HJ 164 地下水环境监测技术规范
- HJ 494 水质 采样技术指导

3 方法原理

样品中的高氯酸根离子经阴离子色谱柱交换分离后，通过电导检测器检测，根据保留时间定性，采用峰高或峰面积定量。

4 干扰及消除

4.1 若发生色谱峰重叠，可通过降低淋洗液浓度、降低流速方式实现有效分离。

4.2 水样中较高浓度的金属离子、氯离子、硫酸根离子、疏水性有机物等会影响柱效，缩短色谱柱使用寿命。可使用 Na 型离子净化柱消除或降低样品中的金属离子的影响；使用 Ag 型离子净化柱消除或降低样品中氯离子的影响；使用 Ba 型离子净化柱消除或降低硫酸根离子的影响；使用 C₁₈ 或同类净化柱消除或降低疏水性有机物的影响。

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 ≥ 18.2 M Ω ·cm(25 $^{\circ}$ C) 的去离子水。

5.1 高氯酸钠一水合物 (NaClO₄·H₂O)。

5.2 氢氧化钾 (KOH): 优级纯。

5.3 碳酸钠 (Na_2CO_3): 优级纯。

使用前, 于 105 ± 5 °C 烘干 2 h, 置于干燥器内保存。

5.4 碳酸氢钠 (NaHCO_3): 优级纯。

使用前, 置于干燥器中平衡 24 h。

5.5 甲醇 (CH_3OH): 色谱纯。

5.6 高氯酸盐标准储备溶液: [$\rho(\text{ClO}_4^-) = 1000$ mg/L]。

准确称取 1.4120 g 高氯酸钠一水合物 (5.1), 用少量水溶解后移入 1000 ml 容量瓶, 用水稀释定容至标线, 摇匀备用, 常温下有效期 1 个月。亦可购买市售有证标准物质。

5.7 高氯酸盐标准使用液: [$\rho(\text{ClO}_4^-) = 10.0$ mg/L]。

准确移取 1.00 ml 高氯酸盐标准储备液 (5.6) 于 100 ml 容量瓶中, 用水稀释定容至标线, 摇匀待用, 常温下有效期 1 个月。

5.8 淋洗液。

5.8.1 碳酸盐淋洗液: $c(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 4.5$ mmol/L, $c(\text{NaHCO}_3) = 1.4$ mmol/L。

准确称取 0.9540 g 碳酸钠 (5.3) 和 0.2352 g 碳酸氢钠 (5.4), 溶于适量水后转移至 2000 ml 容量瓶, 用水稀释定容至标线, 摇匀待用。

5.8.2 氢氧根淋洗液: $c(\text{KOH}) = 40$ mmol/L。

准确称取 4.4800 g 氢氧化钾 (5.2), 溶于适量水后转移至 2000 ml 容量瓶, 用水稀释定容至标线, 摇匀待用。

注: 也可根据仪器及色谱柱使用说明书配制淋洗液, 或使用淋洗液在线发生装置自动生成。

6 仪器和设备

6.1 离子色谱仪: 具有电导检测器和阴离子抑制器。

6.2 色谱柱。

6.2.1 阴离子色谱柱 I: 填料为聚苯乙烯/二乙烯基苯等高聚物基质, 具有烷基/烷醇基季铵盐离子交换基团, 配相应阴离子保护柱, 或其他等效阴离子色谱柱, 适用于碳酸盐淋洗液。

6.2.2 阴离子色谱柱 II: 填料为聚乙基乙烯基苯/二乙烯基苯, 具有季铵盐离子交换基团, 配相应阴离子保护柱, 或其他等效阴离子色谱柱, 适用于氢氧根淋洗液。

6.3 样品瓶: 聚乙烯等塑料材质或玻璃材质, 容积不少于 500 ml。

6.4 注射器: 10 ml。

6.5 水系针式微孔滤膜过滤器: 孔径 $0.45 \mu\text{m}$, 玻璃纤维、聚醚砜或尼龙材质, 其他材质经过实验验证后也可使用。

6.6 离子净化柱: Na 型、Ag 型和 Ba 型, 规格为 1.0 g~2.5 g。

6.7 有机物净化柱: C_{18} 或同类净化柱, 规格为 0.5 g~2.0 g。

6.8 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 91.1、HJ 91.2、HJ 164 和 HJ 494 的相关规定采集样品。采样时, 将样品置于样品瓶 (6.3)

中，为减少储存过程中产生厌氧条件的可能性，不要满瓶采样，容器顶部至少留出三分之一空隙，采集的样品无需添加固定剂，常温保存，可保存 14 d。

7.2 试样的制备

样品经水系针式微孔滤膜过滤器（6.5）过滤后可直接测定。

若样品中存在较高浓度金属离子、氯离子或硫酸根离子，可使用离子净化柱（6.6）净化去除。先用注射器（6.4）抽取 10 ml 实验用水洗涤净化柱后，静置至少 15 min。然后，用注射器抽取适量样品缓慢注入净化柱，弃去初始滤液，收集流出液，经水系针式微孔滤膜过滤器（6.5）过滤后测定。

若样品中疏水性有机物含量较高，可用有机物净化柱（6.7）处理。先用注射器（6.4）抽取 5 ml 甲醇（5.5）洗涤净化柱，再用注射器抽取 10 ml 实验用水进行洗涤后，静置至少 10 min。然后，用注射器抽取适量样品缓慢注入净化柱，弃去初始滤液，收集流出液，经水系针式微孔滤膜过滤器（6.5）过滤后测定。

注：洗涤液以及样品通过净化柱（6.6、6.7）时，速度不宜过快，流速宜控制在每秒 1 滴~2 滴，或按照产品说明书操作。

7.3 空白试样的制备

以实验用水代替样品，按照与试样制备（7.2）相同的步骤进行空白试样的制备。

8 分析步骤

8.1 离子色谱分析参考条件

8.1.1 碳酸盐淋洗条件

阴离子色谱柱 I（6.2.1），流速：1.2 ml/min，柱温：30 °C，进样体积：500 μl。
此参考条件下高氯酸盐标准溶液色谱图参见附录 A 中图 A.1。

8.1.2 氢氧根淋洗条件

阴离子色谱柱 II（6.2.2），流速：1.0 ml/min，柱温：30 °C，进样体积：500 μl。
此参考条件下高氯酸盐标准溶液色谱图参见附录 A 中图 A.2。

8.2 校准曲线的建立

分别准确移取 0.00 ml、0.10 ml、0.25 ml、0.50 ml、2.50 ml、5.00 ml 高氯酸盐标准使用液（5.7）置于 6 个 50 ml 容量瓶中，用水定容至标线，混匀。配制成质量浓度为 0 mg/L、0.02 mg/L、0.05 mg/L、0.10 mg/L、0.50 mg/L、1.00 mg/L 的高氯酸盐标准系列。也可根据被测样品中高氯酸盐的浓度水平自行确定合适的标准系列浓度范围。按浓度由低到高的顺序依次进样，以高氯酸盐的质量浓度为横坐标，峰高或峰面积为纵坐标，建立校准曲线。

8.3 试样的测定

按照与绘制校准曲线相同的色谱条件（8.1）和步骤（8.2）测定。

注：若测定结果超出校准曲线范围，应将样品用实验用水稀释处理后重新测定。

8.4 空白试样的测定

按照与试样相同的色谱条件（8.1）和步骤（8.2），将空白试样（7.3）注入离子色谱仪测定高氯酸盐浓度。

9 结果计算与表示

9.1 结果计算

样品中高氯酸盐的质量浓度按照公式（1）进行计算：

$$\rho = \rho_1 \times f \dots\dots\dots (1)$$

式中： ρ ——样品中高氯酸盐的质量浓度，mg/L；
 ρ_1 ——由校准曲线得到的高氯酸盐的质量浓度，mg/L；
 f ——样品的稀释倍数。

9.2 结果表示

测定结果最多保留 3 位有效数字，小数点后保留位数与方法检出限一致。

10 准确度

10.1 精密度

10.1.1 碳酸盐淋洗体系精密度

7 个实验室分别对含高氯酸盐浓度为 (3.99 ± 0.38) mg/L 的统一标准样品用碳酸盐淋洗体系进行了 6 次重复测定，实验室内相对标准偏差范围为 0.5%~2.9%，重复性限为 0.16 mg/L，再现性限为 0.23 mg/L。7 个实验室分别对地下水样品、地表水样品、生活污水样品，以及工业废水样品用碳酸盐淋洗体系进行了 6 次重复测定，实验室内相对标准偏差范围分别为 0.2%~3.6%，0%~6.8%，1.8%~5.0%，0.7%~2.5%。

10.1.2 氢氧根淋洗体系精密度

6 个实验室分别对含高氯酸盐浓度为 (3.99 ± 0.38) mg/L 的统一标准样品用氢氧根淋洗体系进行了 6 次重复测定，实验室内相对标准偏差范围为 0.4%~4.9%，重复性限为 0.28 mg/L，再现性限为 0.40 mg/L。6 个实验室对地下水样品、地表水样品、生活污水样品，以及工业废水样品用氢氧根淋洗体系进行了 6 次重复测定，实验室内相对标准偏差范围为 0.4%~3.6%，0.8%~2.9%，1.3%~2.2%，0.7%~2.7%。

方法精密度结果详见附录 B 中表 B.1。

10.2 正确度

10.2.1 碳酸盐淋洗体系正确度

7 个实验室分别用碳酸盐淋洗体系对含高氯酸盐浓度为 (3.99 ± 0.38) mg/L 的统一标准样品进行了 6 次重复测定：相对误差分别为 -0.25%~3.6%，相对误差最终值分别为 $1.4\% \pm 3.3\%$ 。7 个实验室分别用碳酸盐淋洗体系对高氯酸盐加标浓度分别为 0.020 mg/L、0.300 mg/L、0.100 mg/L 的地下水样品、地表水样品、生活污水样品，以及加标浓度范围为 10.0 mg/L~15.0 mg/L 的工业废水样品进行了 6 次

重复测定，加标回收率范围分别为 90.0%~105%，95.0%~120%，91.0%~108%，85.3%~100%。

10.2.2 氢氧根淋洗体系正确度

6 个实验室分别用氢氧根淋洗体系对含高氯酸盐浓度为 (3.99 ± 0.38) mg/L 的统一标准样品进行了 6 次的重复测定，相对误差分别为 -3.8%~3.3%，相对误差最终值分别为 $0.23\% \pm 0.5\%$ 。6 个实验室分别用氢氧根淋洗体系对高氯酸盐加标浓度分别为 0.020 mg/L、0.300 mg/L、0.100 mg/L 的地下水样品、地表水样品、生活污水样品，以及加标浓度范围为 10.0 mg/L~15.0 mg/L 的工业废水样品进行了 6 次重复测定，加标回收率范围分别为 85.0%~95.0%，98.0%~120%，92.0%~100%，89.0%~111%。

方法正确度结果详见附录 B 中表 B.2 和表 B.3。

11 质量保证和质量控制

11.1 空白实验

每 20 个或每批次样品（少于 20 个），应至少做 1 个空白试样分析，空白试样测定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 校准曲线

校准曲线应至少包含 6 个浓度点（含 0 浓度点），线性相关系数应 ≥ 0.999 ，否则应重新绘制校准曲线。

11.3 连续校准

每 20 个或每批次（少于 20 个）样品应分析一个校准曲线中间点浓度的标准溶液，其测定结果与校准曲线该点浓度之间的相对误差应在 $\pm 10\%$ 以内，否则应重新建立校准曲线。

11.4 精密度控制

每 20 个或每批次样品（少于 20 个），应至少测定 10% 的平行双样，样品数量少于 10 个时，应测定一个平行双样，平行双样测定结果的相对偏差应 $\leq 20\%$ 。

11.5 正确度控制

每 20 个或每批次样品（少于 20 个），应至少测定 1 个有证标准物质或基体加标回收样品，加标回收率应控制在 80%~120% 之间，有证标准物质测定值应在其给出的不确定度范围内。

12 废物处置

实验过程中产生的废物应分类收集，集中保管，并做好相应标识，依法委托有资质的单位处理。

13 注意事项

13.1 使用前处理净化柱净化处理时，若阻力较大，可选用 1 ml~2 ml 小体积注射器。

13.2 硫酸根等强保留离子，若在分析时间内不能将其洗脱，会残留在色谱柱中，影响柱效，可通过提高淋洗液浓度、增大流速或增加分析时间等方式解决。

附录 A
(资料性)
高氯酸盐参考色谱图

碳酸盐淋洗体系、氢氧根淋洗体系下高氯酸盐标准溶液离子色谱图见图 A.1、图 A.2。

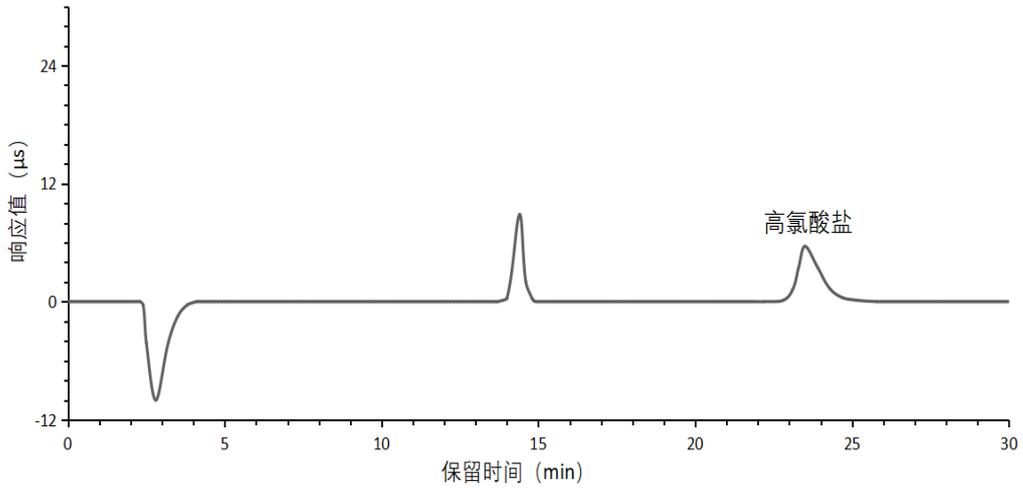


图 A.1 高氯酸盐标准溶液离子色谱图 (碳酸盐淋洗体系)

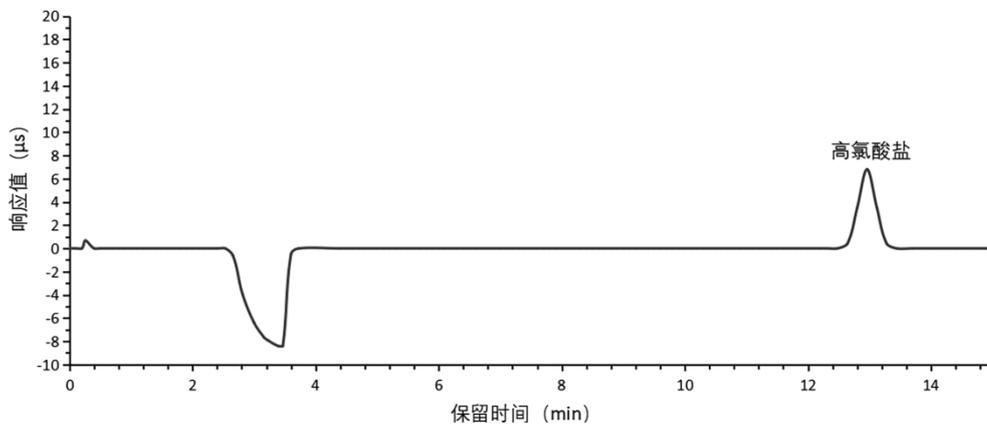


图 A.2 高氯酸盐标准溶液离子色谱图 (氢氧根淋洗体系)

附录 B
(资料性)
方法准确度

11 个实验室使用不同淋洗液体系测定的精密度和正确度结果汇总见表 B. 1、表 B. 2 和表 B. 3。

表 B. 1 方法精密度

| 淋洗液类型 | 样品类型 | 浓度 (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 (mg/L) | 再现性限 (mg/L) |
|---------|--------|-----------|----------------|----------------|-------------|-------------|
| 碳酸盐淋洗体系 | 标准样品 | 3.99±0.38 | 0.5~2.9 | 1.6 | 0.16 | 0.23 |
| | 地下水加标 | 0.020 | 0.2~3.6 | / | / | / |
| | 地表水加标 | 0.300 | 0.0~6.8 | / | / | / |
| | 生活污水加标 | 0.100 | 1.8~5.0 | / | / | / |
| | 工业废水加标 | 10.0~15.0 | 0.7~2.5 | / | / | / |
| 氢氧根淋洗体系 | 标准样品 | 3.99±0.38 | 0.4~4.9 | 2.8 | 0.28 | 0.40 |
| | 地下水加标 | 0.020 | 0.4~3.6 | / | / | / |
| | 地表水加标 | 0.300 | 0.8~2.9 | / | / | / |
| | 生活污水加标 | 0.100 | 1.3~2.2 | / | / | / |
| | 工业废水加标 | 10.0~15.0 | 0.7~2.7 | / | / | / |

表 B. 2 方法正确度 (有证标准物质)

| 体系 | 浓度 (mg/L) | 相对误差 (%) | 相对误差最终值 (%) |
|---------|-----------|-----------|-------------|
| 碳酸盐淋洗体系 | 3.99±0.38 | -0.25~3.6 | 1.4±3.3 |
| 氢氧根淋洗体系 | 3.99±0.38 | -3.8~3.3 | 0.23±0.5 |

表 B. 3 方法正确度 (实际样品)

| 体系 | 样品类型 | 原始浓度 (mg/L) | 加标后浓度 (mg/L) | 加标回收率 (%) |
|---------|--------|-------------|--------------|-----------|
| 碳酸盐淋洗体系 | 地下水加标 | 0.013~0.014 | 0.032~0.035 | 90.0~105 |
| | 地表水加标 | 0.342~0.359 | 0.627~0.674 | 95.0~120 |
| | 生活污水加标 | 0.047~0.058 | 0.143~0.162 | 91.0~108 |
| | 工业废水加标 | 22.6~24.6 | 32.6~37.8 | 85.3~100 |
| 氢氧根淋洗体系 | 地下水加标 | 0.010~0.021 | 0.030~0.038 | 85.0~95.0 |
| | 地表水加标 | 0.318~0.366 | 0.612~0.716 | 98.0~120 |
| | 生活污水加标 | 0.047~0.058 | 0.142~0.160 | 92.0~100 |
| | 工业废水加标 | 22.2~24.7 | 32.6~41.3 | 89.0~111 |