

ICS 71.040.40
G 76



中华人民共和国国家标准

GB/T 14642—2009
代替 GB/T 14642—1993

工业循环冷却水及锅炉水中 氟、氯、磷酸根、亚硝酸根、硝酸根和 硫酸根的测定 离子色谱法

Industrial circulating cooling water and boiler water—
Determination of fluoride, chloride, phosphate, nitrite, nitrate and sulfate—
Ion chromatography

2009-05-18 发布

2010-02-01 实施

中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局 发布
中国国家标准化管理委员会

361

前 言

本标准对应于 ASTM D4327:2003《化学抑制离子色谱法测定水中阴离子的标准试验方法》(英文版),与 ASTM D4327:2003 的一致性程度为非等效。

本标准代替 GB/T 14642—1993《工业循环冷却水及锅炉水中氟、氯、磷酸根、亚硝酸根、硝酸根和硫酸根的测定 离子色谱法》。

本标准与 GB/T 14642—1993 相比的主要变化如下:

——在方法提要中给出了离子色谱流程图;

——增加了“5 干扰”。

本标准的附录 A、附录 B、附录 C 均为资料性附录。

本标准由中国石油和化学工业协会提出。

本标准由全国化学标准化技术委员会水处理剂分会(SAC/TC 63/SC 5)归口。

本标准负责起草单位:广州市特种承压设备检测研究院、中海油天津化工研究设计院。

本标准主要起草人:周国富、杜玉辉、朱传俊、谢海垣、白莹。

本标准于 1993 年首次发布。

工业循环冷却水及锅炉水中 氟、氯、磷酸根、亚硝酸根、硝酸根和 硫酸根的测定 离子色谱法

1 范围

本标准规定了离子色谱法测定工业循环冷却水及锅炉水中氟离子(F^-)、氯离子(Cl^-)、磷酸根离子(PO_4^{3-})、亚硝酸根离子(NO_2^-)、硝酸根离子(NO_3^-)、硫酸根离子(SO_4^{2-})的方法。

本标准适用于工业循环冷却水及锅炉水中氟离子含量 0.10 mg/L~100.0 mg/L;氯离子含量 0.10 mg/L~500.0 mg/L;磷酸根离子含量 0.10 mg/L~100.0 mg/L;亚硝酸根离子含量 0.10 mg/L~100.0 mg/L;硝酸根离子含量 0.10 mg/L~100.0 mg/L;硫酸根离子含量 0.20 mg/L~500.0 mg/L 范围的测定。

本标准也适用于地表水、地下水及其他工业用水中氟离子(F^-)、氯离子(Cl^-)、磷酸根离子(PO_4^{3-})、亚硝酸根离子(NO_2^-)、硝酸根离子(NO_3^-)、硫酸根离子(SO_4^{2-})等离子的测定。

2 规范性引用文件

下列文件中的条款通过本标准的引用而成为本标准的条款。凡是注日期的引用文件,其随后所有的修改单(不包括勘误的内容)或修订版均不适用于本标准,然而,鼓励根据本标准达成协议的各方研究是否可使用这些文件的最新版本。凡是不注日期的引用文件,其最新版本适用于本标准。

GB/T 602 化学试剂 杂质测定用标准溶液的制备(GB/T 602—2002,ISO 6353-1:1982,NEQ)

GB/T 6682 分析实验室用水规格和试验方法(GB/T 6682—2008,ISO 3696:1987,MOD)

GB/T 6907 锅炉用水和冷却水分析方法 水样的采集方法

3 术语和定义

下列术语和定义适用于本标准。

3.1

离子色谱法 ion chromatography

通过离子交换分离离子组分,然后用适当的检测器检测,是高效液相色谱法的一个分支。

3.2

保护柱 guard column

置于分离柱之前,用于保护分离柱免受颗粒物或不可逆保留物等杂质的污染。

3.3

分离柱 separator column

根据待测离子保留特性,在检测前将被检测离子分离的交换柱。

3.4

分析柱 analytical columns

在保护柱后连接一支或多支分离柱组成一系列用以分离待测离子的分析系统。系列中所有柱子对分析柱的总柱容量均有贡献。

3.5

抑制器 suppressor device

安装在分析柱和检测器之间,用来降低淋洗液中离子组分的检测响应,增加被测离子的检测响应,

进而提高信噪比的一种专用装置。

3.6

淋洗液 eluant

离子流动相,样品通过分析柱的载体。

3.7

分离度 resolution

在特定的测试条件下,一个分析柱分开连续组分的能力。

4 方法提要

本标准离子色谱流程图如图 1 所示(图中虚线框为可选部件)。样品阀处于装样位置时,一定体积的样品溶液(如 10 μL)被注入样品定量环,当样品阀切换到进样位置时,淋洗液将样品定量环中的样品溶液(或将富集于浓缩柱上的被测离子洗脱下来)带入分析柱,被测阴离子根据其在分析柱上的保留特性不同实现分离。淋洗液携带样品通过抑制器时,所有阳离子被交换为氢离子,氢氧根型淋洗液转换为水,碳酸根型淋洗液转换为碳酸,背景电导率降低;与此同时,被测阴离子被转化为相应的酸,电导率升高。由电导检测器检测响应信号,数据处理系统记录并显示离子色谱图。以保留时间对被测阴离子定性,以峰高或峰面积对被测阴离子定量,测出相应离子含量。

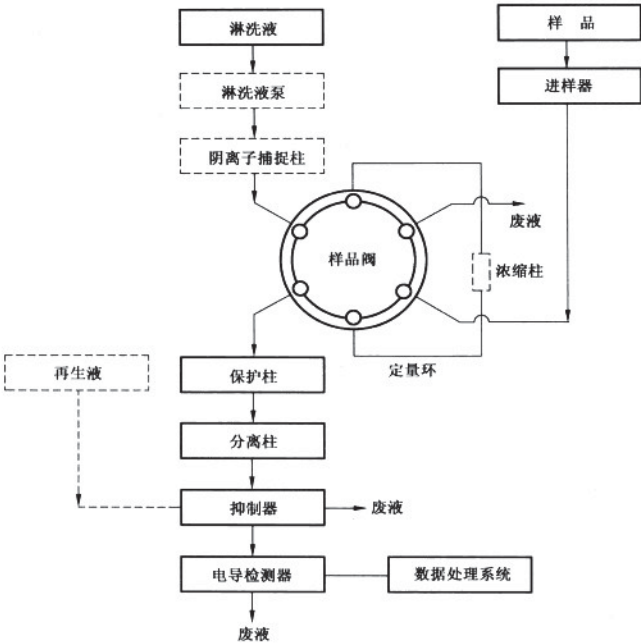


图 1 离子色谱流程图

5 干扰

5.1 在离子色谱法中,当样品中某组分浓度非常高时,色谱图中会对应产生很大峰,掩盖其他组分的峰并造成干扰,这种干扰通常可根据其他阴离子浓度,适当稀释样品来减少干扰;或者通过预处理分离干扰离子的方法减少干扰。

5.2 由于在冷却水中加入大量缓蚀、阻垢和杀菌剂,这些有机物,特别是含苯环的有机物对分离柱的树脂永久性地吸附,使分离柱的吸附容量降低,以至损坏柱子,干扰测定。通常采用预处理柱来处理。

5.3 由于水的电导率低于淋洗液的电导率,试样中的水在淋洗时会在色谱图中产生一个峰值,参见附录 A。

6 试剂和材料

本标准所用试剂和水,除非另有规定,应使用优级纯试剂和符合 GB/T 6682 中一级水的规定并参见附录 B 进行脱气处理。

试验中所需杂质测定用标准溶液,在没有注明其他要求时,均按 GB/T 602 之规定制备。

注:水和试剂的纯度影响方法检测限,建议使用高纯水器,用新制备的水配制低含量标准溶液。

6.1 硫酸溶液:1+4。

6.2 硫酸溶液:1+35。

6.3 过硫酸钾溶液:40 g/L。

称取 20 g 过硫酸钾,溶于 500 mL 水中,摇匀,贮存于棕色瓶中(保存期为一个月)。

6.4 淋洗液

根据所用分析柱的特性,参考分析柱使用说明书,选择适合的淋洗液。

6.5 再生液

根据所用抑制器及其使用方式,参考抑制器使用说明书,选择适合的再生液。

6.6 标准贮备液

6.6.1 氟离子(F^-)标准贮备液:1 000 mg/L。

称取 2.210 g 氟化钠,溶于水中,转移至 1 000 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀。贮于聚丙烯瓶或高密度聚乙烯瓶中,4℃冷藏存放。

6.6.2 氯离子(Cl^-)标准贮备液:1 000 mg/L。

称取 1.648 g 氯化钠(105℃烘干 2 h)溶于水中,转移至 1 000 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀。贮于聚丙烯瓶或高密度聚乙烯瓶中,4℃冷藏存放。

6.6.3 磷酸根离子(PO_4^{3-})标准贮备液:1 000 mg/L。

称取 1.433 g 磷酸二氢钾溶于水中,转移至 1 000 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀。贮于聚丙烯瓶或高密度聚乙烯瓶中,4℃冷藏存放。

6.6.4 亚硝酸根离子(NO_2^-)标准贮备液:1 000 mg/L。

称取 1.499 7 g 亚硝酸钠(浓硫酸干燥器中干燥至恒重,约 24 h)溶于水中,转移至 1 000 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀。贮于聚丙烯瓶或高密度聚乙烯瓶中,4℃冷藏存放,有效期为一个月。

注:亚硝酸根很容易被氧化,特别在潮湿的环境,所以新配制的才能使用。

6.6.5 硝酸根离子(NO_3^-)标准贮备液:1 000 mg/L。

称取 1.371 g 硝酸钠(105℃烘干 2 h)溶于水中,转移至 1 000 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀。贮于聚丙烯瓶或高密度聚乙烯瓶中,4℃冷藏存放。

6.6.6 硫酸根离子(SO_4^{2-})标准贮备液:1 000 mg/L。

称取 1.479 g 无水硫酸钠(105℃烘干 1 h)溶于水中,转移至 1 000 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀。贮于聚丙烯瓶或高密度聚乙烯瓶中,4℃冷藏存放。

6.6.7 离子色谱测定用标准工作溶液

F^- 、 Cl^- 、 PO_4^{3-} 、 NO_2^- 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 混合标准工作溶液,根据实际测定的离子浓度范围,取各离子标准贮备液分别注入一组容量瓶中,用水稀释至刻度,配制成混合标准工作溶液。准备一个空白溶液和至少五个浓度水平的标准混合溶液,此溶液应现用现配。

7 仪器、设备

7.1 离子色谱仪

7.1.1 精密度要求： $RSD < 3\%$ 。

7.1.2 柱的分离能力(R)：被检测阴离子的分离度 R 不能低于 1.3(见附录 C)。

7.1.3 淋洗液泵：泵接触流动相的部件应为非金属材料，且耐强酸耐强碱，这样不会对分析柱造成污染。也可以用高压高纯氮代替泵输送淋洗液。

7.1.4 保护柱：通常使用和分离柱一样的离子交换材料。此柱的目的是用于保护分离柱免受颗粒物或不可逆保留物等杂质的污染。

7.1.5 分析柱：对该标准规定的待测离子应达基线分离。

7.1.6 抑制器：电解自动再生微膜抑制器或其他抑制器。

7.1.7 电导检测器，可以进行温度补偿或自动调整量程。

7.1.8 浓缩柱、浓缩泵和阴离子捕捉柱(选择使用)，样品定量环。

7.1.9 样品预处理柱(H^+ 柱)、 $R-Ag^+$ ：根据需要选用。

7.1.10 数据处理系统(色谱工作站)：用于数据的记录、处理、存储等。

7.2 电冰箱($-10\text{ }^{\circ}\text{C}$)。

7.3 容量瓶：聚丙烯材质，各种规格。

7.4 样品瓶：聚丙烯或高密度聚乙烯材质，各种规格。

7.5 $0.45\text{ }\mu\text{m}$ 一次性针筒微膜过滤器(水相)。

8 取样

8.1 水样的采集方法应符合 GB/T 6907 的规定。

8.2 用聚丙烯或高密度聚乙烯瓶取样，让水样溢流，赶出空气，盖上瓶盖。不应使用玻璃瓶取样，因为玻璃瓶会导致离子污染。

8.3 水样采集后应尽快分析，需要分析亚硝酸根离子、硝酸根离子和磷酸根离子时，水样应于 $4\text{ }^{\circ}\text{C}$ 冷藏存放。

8.4 对含有颗粒物等杂质的水样，进样前可用 $0.45\text{ }\mu\text{m}$ 一次性针筒微膜过滤器过滤，以免堵塞柱子。防止膜对样品的污染(例如用少量样品润洗膜，弃去过滤液的前面部分)。

9 分析步骤

9.1 仪器的准备

9.1.1 按照仪器使用说明书调试、准备仪器，平衡系统至基线平稳。选择合适的分析柱、抑制器及相应的工作条件。

9.1.2 检测器的量程是可调节的。分析所需的量程设定根据样品离子的浓度正确选择。

9.1.3 根据分析柱的性能、待测水样中阴离子含量等因素，选择合适的样品定量环进样，确定进样体积。

9.1.4 淋洗液经分析柱抑制器和电导池来平衡系统，直到基线稳定，并且使用分析柱说明书所推荐的淋洗液时背景电导为 $18\text{ }\mu\text{S}$ 以内。平衡过程可在准备样品和标准溶液的过程完成。

9.2 混合标准溶液的配制

根据实际工作需要按照 6.6.7 配制。

9.3 标准工作曲线的绘制

9.3.1 分析空白溶液、混合标准工作溶液，记录色谱图上的出峰时间，确定各阴离子的保留时间；以阴

离子浓度为横坐标,以峰高或峰面积为纵坐标,绘制标准工作曲线或计算出回归方程,线性相关系数应大于 0.990(最好 0.999 以上)。

9.3.2 根据所选择的分析柱,按照其说明书配制相应的淋洗液,其出峰顺序是相应固定的。使用不同的分析柱,其保留时间和出峰顺序也不一样,如图 2,是一个出峰顺序的例图。

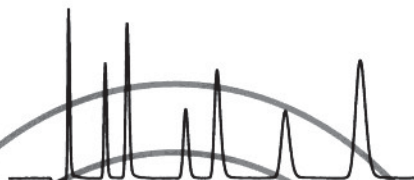


图 2 阴离子色谱图

9.3.3 标准工作溶液和水样的进样体积应保持一致。

9.4 试样溶液的制备

9.4.1 氟离子、氯离子、磷酸根离子、硝酸根离子、硫酸根离子测定试样的制备

先用 0.45 μm 一次性针筒微膜过滤器过滤水样,然后将过滤后的水样通过预处理柱去除水中的金属离子和有机物。最终处理后的水样体积以保证测定需要体积量为宜。然后根据水样中实际阴离子的含量,量取一定量处理后的水样,选择适宜的比例稀释。

9.4.2 总无机磷酸盐测定试样的制备

先用 0.45 μm 一次性针筒微膜过滤器过滤水样,然后取此过滤后的水样 20 mL 于 100 mL 锥形瓶中,加硫酸溶液(6.1)0.50 mL,调整溶液体积至 25 mL 左右,于沸水浴中煮沸 30 min,取出,冷至室温。然后取一定量的冷却液通过预处理柱,最终处理后的水样体积以保证测定需要体积量为宜。然后根据水样中实际总无机磷酸盐的含量,量取一定量处理后的水样,选择适宜的比例稀释。

9.4.3 总磷含量测定试样的制备

取水样 10.00 mL 于 100 mL 锥形瓶中,加 1.00 mL 过硫酸钾溶液和 1.00 mL 硫酸溶液(6.2),加水至 30 mL 左右,置于可调电炉上加热煮沸至近干,出现微晶。取下冷却至室温,加水溶解,全部移入 100 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀。以下按 9.4.1 的方法处理,备用。

9.4.4 亚硝酸根离子测定试样的制备(可选择)

如果所选用的分析柱,出峰图上氯离子含量过高会对亚硝酸根离子测定有影响,可用 R-Ag^+ 柱预先处理水样,以消除氯离子的干扰(根据实际需要可选择)。以下按 9.4.1 操作。

9.5 试样分析

在与分析标准工作溶液相同的测试条件下,对试样进行分析测定,根据被测阴离子的峰高或峰面积,由相应的标准工作曲线确定各阴离子浓度(mg/L)。

10 结果计算

分析结果保留到小数点后两位。单位为 mg/L 。

11 测试报告

测试报告需要包含以下信息:

- 11.1 注明引用本标准;
- 11.2 样品标识(包括样品名称、编号、采样日期、采样地点、采样人、使用单位名称等);
- 11.3 依据第 10 章表述的结果;

- 11.4 如果需要,应描述样品的预处理方法;
- 11.5 描述色谱条件:仪器类型,柱类型,柱尺寸,流速,检测器类型和检测参数;
- 11.6 描述定量依据(峰高或峰面积);
- 11.7 计算结果(线性校正方程,标准加入法);
- 11.8 任何与本方法的差异和任何影响结果的情况。

附 录 A

(资料性附录)

消除水负峰的技巧

A.1 消除水负峰的技巧

A.1.1 消除水负峰的一个技巧是在样品中所用的淋洗液(即:和分析柱相对应浓度的碳酸钠和碳酸氢钠混合溶液)来调整背景电导,可以用以下两个不同的办法:

A.1.1.1 如果样品需要稀释的话,在分析前用淋洗液稀释样品。

A.1.1.2 每 100 mL 样品加入 1 mL 淋洗液浓缩液(分析所用浓度的 100 倍)。

A.1.2 标准溶液按照 A.1.1.2 的指导准备。使用水和淋洗液浓缩液(100 : 1)配制空白来抵消存在的阴离子杂质。

附 录 B
(资料性附录)
去离子水脱气

去离子水里通常含有溶解的气体,如果直接配制洗脱液,溶解的气体会造成洗脱液短路,使得洗脱液在冲洗和平衡分离柱的过程中,基线不稳,影响测定正常进行,严重的还会损坏分离柱,所以在配制洗脱液之前,首先要将去离子水脱气。

B.1 仪器、设备

B.1.1 真空泵。

B.1.2 吸滤瓶:25 L。

B.2 去离子水脱气

将去离子水放入洗净的吸滤瓶内。然后接上真空泵,将吸滤瓶口盖紧,开启真空泵,脱气 10 min。在脱气过程中,轻轻摇动吸滤瓶,以使脱气完全。但要注意,不要使水倒吸入真空泵。

附录 C
(资料性附录)
分离度的定义

C.1 分离度(Resolution,符号 R)是指两个相邻色谱峰的保留时间差与两个组分峰的平均峰宽的比值,是柱效能、选择性影响的总和,是色谱柱的总体分离效能指标。如图 C.1。

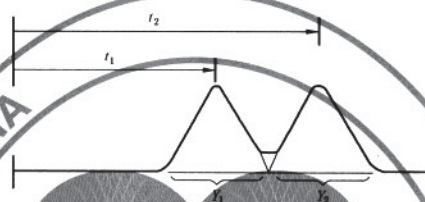


图 C.1 分离度图示

分离度 R 按式(C.1)计算:

$$R = \frac{t_2 - t_1}{(Y_1 + Y_2)/2} \quad \text{.....(C.1)}$$

式中:

t_1, t_2 ——两个组分的保留时间;

Y_1, Y_2 ——相应两个组分色谱峰的峰宽。

R 值越大,就意味着相邻两个组分分离越好。由图 C.1 可以看出,两个组分要达到完全分离,首先是两组分的色谱峰之间的距离必须足够大,即保留时间相差足够大;二是谱峰必须要窄。

从理论上可以证明,若峰形对称且满足于正态分布,则当 $R=1$ 时,分离程度可以达到 98%;当 $R=1.5$ 时,分离程度可达到 99.7%。因而可以用 $R=1.5$ 来作为相邻两峰完全分离的标志。

C.2 当两组分的色谱峰分离较差,峰底宽度难于测量时,可用半峰宽来代替峰宽。

分离度 R' 按式(C.2)计算:

$$R' = \frac{t_2 - t_1}{(Y_{1/2(1)} + Y_{1/2(2)})/2} \quad \text{.....(C.2)}$$

式中:

t_1, t_2 ——两个组分的保留时间;

$Y_{1/2(1)}, Y_{1/2(2)}$ ——相应两个组分色谱峰的半峰宽。

R' 与 R 的物理意义一致,但数值不同, $R=0.59R'$,应用时注意所采用分离度的计算方法。