

ICS 13.060.50

CCS Z 16

TB

团体标准

T/ NAIA 0168—2022

水质 高氯酸盐的测定 离子色谱法

Determination of perchlorate in water-Ion chromatography

2022-11-22 发布

2022-12-01 实施

宁夏化学分析测试协会 发布

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》的规定编写。

本文件由宁夏化学分析测试协会提出并归口。

本文件起草单位：银川中铁水务集团有限公司、宁夏计量质量检验检测研究院、宁夏化学分析测试协会。

本文件主要起草人：何康丽、韩新盛、杨宏娟、宋云、张楠、袁廷彦、穆旭东、张小飞。

本文件为首次发布。

水质 高氯酸盐的测定 离子色谱法

1 范围

本文件规定了离子色谱法测定生活饮用水、水源水以及工业废水中的高氯酸盐方法。

本文件适用于生活饮用水、水源水以及工业废水中高氯酸盐的测定。

本方法当进样体积为 500 μL 时，最低检测质量浓度为 4.76 $\mu\text{g/L}$ 。

2 规范性引用文件

下列文件对于本文件的应用是必不可少的。凡是注日期的引用文件，仅注日期的版本适用于本文件，凡是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。

GB/T 5750.2 生活饮用水标准检验方法 水样的采集与保存

GB/T 5750.3 生活饮用水标准检验方法 水质分析质量控制

GB/T 6682 《分析实验室用水规格和试验方法》。

3 术语和定义

无

4 原理

水中高氯酸盐随氢氧化钾淋洗液进入阴离子交换分离系统（包括保护柱和分析柱），根据离子交换分离机理，利用离子在分析柱上的亲和力不同进行分离，再经过抑制器对本底的抑制作用，以提高目标物的检测灵敏度。由电导检测器测量高氯酸盐的电导值，经色谱工作站进行数据采集和处理，通过保留时间进行定性，峰高或者峰面积定量。

5 试剂和材料

除非另有说明，本方法所用试剂均为分析纯，实验用水为 GB/T 6682 规定的一级水。

5.1 高氯酸盐 标准品使用有证标准物质溶液[$\rho=1000\text{mg/L}$]。

5.2 高氯酸盐 标准液[$\rho=100\text{mg/L}$]：吸取 10.0mL 高氯酸盐 标准品，用超纯水定容至 100mL，0-4℃冷藏保存。

5.3 高氯酸盐 标准储备液[$\rho=10\text{mg/L}$]：吸取 10.0mL 高氯酸盐 标准储备液[$\rho=100\text{mg/L}$]，用超纯水定容至 100mL，0-4℃冷藏保存。

5.4 高氯酸盐 标准使用液[$\rho=1\text{mg/L}$]：吸取 10.0mL 高氯酸盐 标准储备液[$\rho=10\text{mg/L}$]，用超纯水定容至 100mL，0-4℃冷藏保存。

5.5 辅助气体：高纯氮气[纯度 $\geq 99.999\%$]。

5.6 氢氧化钾淋洗液：由氢氧化钾在线淋洗液发生器（或者其他自动产生淋洗液的设备）在线产生或手动配制。

5.7 超纯水：电阻率 $\geq 18.2 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$ 。

5.8 0.22 微米微孔滤膜过滤器。

5.9 2.5mL 一次性注射器。

6 仪器和设备

6.1 离子色谱仪：配有高压泵、氢氧化钾淋洗液发生器、电导检测器、自动进样器、阴离子抑制器等。

6.2 色谱柱

阴离子保护柱：AG20 型保护柱 (50 mm \times 4 mm) 或等效柱。

阴离子分析柱：AS20 型分析柱 (250 mm \times 4 mm) 或等效柱。

6.3 阴离子抑制器。

6.4 一般实验室常用仪器和设备。

7 样品

7.1 样品采集

采样容器为螺口高密度聚乙烯瓶或聚丙烯瓶并且必须保持采样容器干净。所采水样不得超过采样容器三分之二，水样采集后 0℃~4℃ 冷藏密封保存，保存时间为 28 d。

7.2 试样制备

7.2.1 清洁水样可经过水系 0.22 微米微孔滤膜过滤后直接进样测定。

7.2.2 硫酸盐含量大于 300mg/L 时，水样需用 Ba/Ag/H 柱进行处理再上机测定。

7.2.3 采集的工业废水水样须在 4℃、10000r/min 的条件下，离心 30 min 充分固液分离，上清液经离子交换去除金属阳离子，再经 0.22 微米微孔滤膜截留大分子和菌体，过固相微萃取柱去除污水中的有机干扰成分，实现离子色谱柱分离精度，继而稀释 20 倍进行样品分析。

固相微萃取柱使用前活化和使用后的再生方法如下：采用丙酮浸泡 24h，抽干后用甲醇/盐酸(1: 1)浸泡 4 h，滤干后用甲醇洗涤，再用去离子水洗至无氯。

7.3 空白试样制备

以实验用水代替样品，按照 7.2 方法制备空白试样。

8 试验步骤

8.1 仪器参考条件

8.1.1 流速：1.0mL/min。

8.1.2 进样量：500μL。

8.1.3 抑制器电流：112mA。

8.1.4 淋洗液浓度：45mmol/L。

8.2 标准曲线

8.2.1 定量分析中的校准方法：外标法

8.2.2 标准曲线绘制：分别准确移取高氯酸盐标准使用液[ρ=1mg/L]0.05mL、0.10mL、0.20mL、0.30mL、0.50mL、0.70mL、0.90mL、1.10mL、1.40mL于9个10mL容量瓶中，超纯水定容至刻度。此标准系列溶液中高氯酸盐的浓度为0.005 mg/L、0.010 mg/L、0.020 mg/L、0.030 mg/L、0.050 mg/L、0.070 mg/L、0.090 mg/L、0.110 mg/L、0.140 mg/L，按其浓度由低到高的顺序依次测定，记录保留时间、峰面积或者峰高，以高氯酸盐的峰面积或者峰高对高氯酸盐的浓度绘制标准曲线，并计算回归方程。

8.2.3 样品分析

待仪器基线稳定后，取处理后的样品注入离子色谱仪中按照8.2.2的标准曲线进行测定分析，以保留时间定性，峰面积或者峰高定量。

8.2.4 空白试样测定

按照7.2.3相同测定条件及步骤进行测定。

9 结果计算与表示

9.1 计算结果

样品中高氯酸盐的质量浓度(ρ)，按照公式(1)计算：

$$\rho = \frac{A - A_0 - a}{b} \times f \dots\dots\dots (1)$$

式中： ρ—样品中高氯酸盐的质量浓度，mg/L；

A—试样中高氯酸盐的峰面积；

A₀—实验室空白试样中高氯酸盐的峰面积；

a—回归方程的截距；

b—回归方程的斜率；

f—样品稀释倍数。

9.2 结果表示

当样品含量小于 1mg/L 时，结果保留至小数点后两位；当样品含量大于或等于 1mg/L 时，结果保留三位有效数字。

10 精密度和准确度

10.1 精密度

取清洁水和工业废水，经试样制备 0.01mg/L、0.05mg/L 浓度样品，其对应的 RSD 分别为 1.2%~1.5%、0.75%~1.50%和 0.27%~1.36%、0.11%~1.06%。

10.2 准确度

取清洁水和工业废水，经试样制备分别加入 0.01mg/L、0.05mg/L 的 ClO_4^- 标准样品，进行加标回收试验，连续测定 7 次，其回收率分别为 97.5%~104.7%、93%~102.8%。

11 质量控制

11.1 空白试验

每批次（ ≤ 20 个）样品应至少做 2 个实验室空白试验，空白试验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 相关性检验

标准曲线的相关系数应 ≥ 0.999 ，否则应重新绘制标准曲线。

11.3 连续校准

每批次（ ≤ 20 个）样品，应分析一个标准曲线中间点浓度的标准溶液，其测定结果与标准曲线该点浓度之间的相对误差应 $\leq 10\%$ 。否则，应重新绘制标准曲线。

11.4 精密度控制

每批次（ ≤ 20 个）样品，应至少测定 10%的平行双样，样品数量少于 10 个时，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 $\leq 10\%$ 。

11.5 准确度控制

每批次（ ≤ 20 个）样品，应至少做 1 个加标回收率测定，实际样品的加标回收率应控制在 80%~120%之间。

附录 A
(资料性附录)

高氯酸盐标准品离子色谱图

高氯酸盐标准品离子色谱图如图 A。

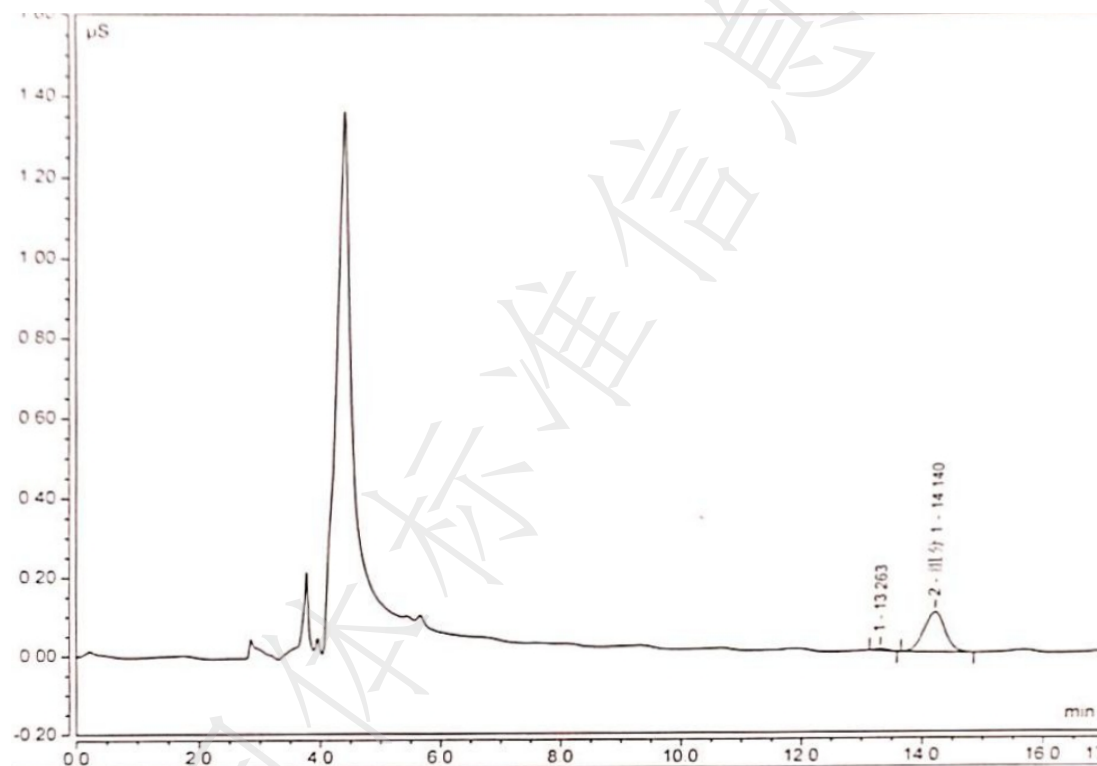


图 A 高氯酸盐标准品离子色谱图

序号说明：1-高氯酸盐

高氯酸盐的出峰保留时间为：14.140 min