



中华人民共和国国家标准

GB/T 39305—2020

再生水水质 氟、氯、亚硝酸根、硝酸根、 硫酸根的测定 离子色谱法

Reclaimed water quality—Determination of fluoride, chloride, nitrite, nitrate,
sulfate—Ion chromatography

2020-11-19 发布

2021-10-01 实施

国家市场监督管理总局 发布
国家标准化管理委员会



中 华 人 民 共 和 国
国 家 标 准
再生水水质 氟、氯、亚硝酸根、硝酸根、
硫酸根的测定 离子色谱法
GB/T 39305—2020

*

中国标准出版社出版发行
北京市朝阳区和平里西街甲2号(100029)
北京市西城区三里河北街16号(100045)
网址 www.spc.net.cn
总编室:(010)68533533 发行中心:(010)51780238
读者服务部:(010)68523946
中国标准出版社秦皇岛印刷厂印刷
各地新华书店经销

*

开本 880×1230 1/16 印张 0.75 字数 18 千字
2020 年 11 月第一版 2020 年 11 月第一次印刷

*

书号: 155066 • 1-65982 定价 16.00 元

如有印装差错 由本社发行中心调换
版权专有 侵权必究
举报电话:(010)68510107

前 言

本标准按照 GB/T 1.1—2009 给出的规则起草。

本标准由中国石油和化学工业联合会提出。

本标准由全国化学标准化技术委员会(SAC/TC 63)归口。

本标准起草单位：南京御水科技有限公司、河南清水源科技股份有限公司、广州特种承压设备检测研究院、中海油天津化工研究设计院有限公司、蓝保(厦门)水处理科技有限公司、国网天津市电力公司电力科学研究院、浙江水知音检测有限公司、瑞士万通中国有限公司、重庆大学、南京大学。

本标准主要起草人：陈伟、杨海星、杨麟、李琳、王志巍、郑中原、陆庆华、王中光、郑怀礼、胡海冬、郑洪国。

再生水水质 氟、氯、亚硝酸根、硝酸根、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再生水中氟离子(F^-)、氯离子(Cl^-)、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。

本标准适用于再生水中氟离子(F^-)、氯离子(Cl^-)、硝酸根离子(NO_3^-)及硫酸根离子(SO_4^{2-})含量 ≥ 0.10 mg/L;亚硝酸根离子(NO_2^-)含量 ≥ 0.05 mg/L的测定。

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 602 化学试剂 杂质测定用标准溶液的制备

GB/T 33087 仪器分析用高纯水规格及试验方法

3 方法提要

样品中待测阴离子随淋洗液进入离子交换柱系统(由保护柱和分离柱组成),根据各阴离子在色谱柱上离子交换能力的差别实现分离。被分离后的阴离子随淋洗液进入电导检测器进行测定,以色谱峰的相对保留时间定性,以峰高或峰面积定量。

4 干扰

4.1 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峰展宽,掩盖其他组分的峰,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。

4.2 由于再生水成分复杂,有些有机物,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。

4.3 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负峰,可参见附录 A 消除水负峰。

5 试剂或材料

5.1 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 33087 的规定并进行脱气处理。

注:水和试剂的纯度影响方法检测限,建议用新制备的水配制标准溶液。

5.2 淋洗液:根据仪器型号及色谱柱说明书进行配制。

5.3 再生液:根据抑制器型号及使用说明书进行配制。

5.4 氟离子标准贮备液： $\rho(\text{F}^-)=1\,000\text{ mg/L}$ 。称取 2.210 0 g 氟化钠(预先于 105 ℃ 烘至恒量)溶于水中，转移至 1 000 mL 容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀。贮存于聚乙烯瓶中，于 4 ℃ 以下冷藏、避光和密封可保存 6 个月。也可按 GB/T 602 之规定制备或购买市售标准溶液。

5.5 氯离子标准贮备液： $\rho(\text{Cl}^-)=1\,000\text{ mg/L}$ 。称取 1.648 5 g 氯化钠(预先于 105 ℃ 烘至恒量)溶于水中，转移至 1 000 mL 容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀。贮存于聚乙烯瓶中，于 4 ℃ 以下冷藏、避光和密封可保存 6 个月。也可按 GB/T 602 之规定制备或购买市售标准溶液。

5.6 亚硝酸根离子标准贮备液： $\rho(\text{NO}_2^-)=1\,000\text{ mg/L}$ 。称取 1.499 7 g 亚硝酸钠(预先于浓硫酸干燥器中干燥至恒量，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。贮存于聚乙烯瓶中，于 4 ℃ 以下冷藏、避光和密封可保存 1 个月。也可按 GB/T 602 之规定制备或购买市售标准溶液。

注：亚硝酸根极易氧化，特别在潮湿的环境，需用现配。

5.7 硝酸根离子标准贮备液： $\rho(\text{NO}_3^-)=1\,000\text{ mg/L}$ 。称取 1.370 8 g 硝酸钠(预先于 105 ℃ 烘至恒量)溶于水中，转移至 1 000 mL 容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀。贮存于聚乙烯瓶中，于 4 ℃ 以下冷藏、避光和密封可保存 6 个月。也可按 GB/T 602 之规定制备或购买市售标准溶液。

5.8 硫酸根离子标准贮备液： $\rho(\text{SO}_4^{2-})=1\,000\text{ mg/L}$ 。称取 1.479 2 g 无水硫酸钠(预先于 105 ℃ 烘至恒量)溶于水中，转移至 1 000 mL 容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀。贮存于聚乙烯瓶中，于 4 ℃ 以下冷藏、避光和密封可保存 6 个月。也可按 GB/T 602 之规定制备或购买市售标准溶液。

5.9 混合标准溶液：分别移取 10.00 mL 氟离子标准贮备液、50.00 mL 氯离子标准贮备液、10.00 mL 亚硝酸根离子标准贮备液、10.00 mL 硝酸根离子标准贮备液和 50.00 mL 硫酸根离子标准贮备液于 1 000 mL 容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀。该混合标准溶液含有 10 mg/L 的 F^- 、50 mg/L 的 Cl^- 、10 mg/L 的 NO_2^- 、10 mg/L 的 NO_3^- 和 50 mg/L 的 SO_4^{2-} 。

6 仪器设备

6.1 离子色谱仪：配备淋洗液泵、色谱柱、电导检测器、数据处理系统及所需附件。其中：

- 色谱柱：阴离子分离柱和阴离子保护柱，填料为具有烷基季铵或烷醇季铵功能团的聚苯乙烯-二乙烯基苯或聚乙烯醇，也可使用其他可达到分离效果的色谱柱；
- 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；
- 阴离子抑制器；
- 电导检测器；
- 预处理柱：聚苯乙烯-二乙烯基苯为基质的 RP 柱或硅胶为基质键合 C_{18} 柱(去除疏水性化合物)；H 型强酸性阳离子交换柱或 Na 型强酸性阳离子交换柱(去除重金属和过渡金属离子)等类型；
- 数据处理系统(色谱工作站)。

6.2 水相滤膜：孔径 0.45 μm 。

7 样品

7.1 样品采集和保存

用聚乙烯瓶取样，让样品溢流，赶出空气，盖上瓶盖。样品采集后应尽快分析；测定亚硝酸根离子、硝酸根离子的样品应于 4 ℃ 以下冷藏、避光保存。不同待测离子的保存时间要求见表 1。

表 1 样品的保存时间

项目	保存时间
F^-	14 d
Cl^-	30 d
NO_2^-	2 d
NO_3^-	7 d
SO_4^{2-}	30 d

7.2 试样的制备

用水相滤膜过滤后进样。对含疏水性化合物、重金属或过渡金属离子等干扰物质的样品,需用相应的预处理柱进行有效去除后再进样。

8 试验步骤

8.1 离子色谱条件的设置

按照仪器使用说明书提供的最佳条件调试离子色谱,要求被检测阴离子的分离度 R 不能低于 1.5 (参见附录 B)。色谱条件示例参见附录 C。

8.2 校准曲线的绘制

分别准确移取 0.00 mL、1.00 mL、2.00 mL、5.00 mL、10.00 mL、20.00 mL 混合标准溶液置于 100 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀。此系列校准溶液浓度见表 2。也可根据被测样品的质量浓度确定合适的校准溶液质量浓度范围。按其质量浓度由低到高依次注入离子色谱仪进行测定,以峰面积或峰高为纵坐标,以各离子的质量浓度(mg/L)为横坐标,绘制校准曲线并计算回归方程。

表 2 阴离子系列校准溶液质量浓度

离子名称	系列校准溶液质量浓度/(mg/L)					
F^-	0.00	0.10	0.20	0.50	1.00	2.00
Cl^-	0.00	0.50	1.00	2.50	5.00	10.00
NO_2^-	0.00	0.10	0.20	0.50	1.00	2.00
NO_3^-	0.00	0.10	0.20	0.50	1.00	2.00
SO_4^{2-}	0.00	0.50	1.00	2.50	5.00	10.00

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),将试样注入离子色谱仪进行测定,以保留时间定性,根据被测阴离子的峰高或峰面积,由相应的校准曲线确定试样的各阴离子浓度(mg/L)。

9 试验数据处理

样品中各阴离子(F^- 、 Cl^- 、 NO_2^- 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-})含量以质量浓度 ρ 计,数值以毫克每升(mg/L)表示,按式(1)计算:

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

式中:

ρ_1 ——由校准曲线查得的试样中相应阴离子的质量浓度的数值,单位为毫克每升(mg/L);

f ——试样的稀释倍数(若未对试样进行稀释,则 $f=1$)。

10 允许差

在同一实验室,由同一操作者使用相同设备,按相同的测试方法,并在短时间内对同一被测对象相互独立进行测试,取平行测定结果的算术平均值为测定结果,平行测定结果的相对偏差应符合表 3 的规定。

表 3 允许差

各阴离子的含量 ρ /(mg/L)	相对偏差/%
$0.05 \leq \rho < 10.0$	≤ 10
$10.0 \leq \rho \leq 100$	≤ 5

附 录 A
(资料性附录)
消除水负峰的方法

A.1 在样品中加所用的淋洗液(即和分析柱相对应浓度的淋洗液)来调整背景电导,可以用以下两个不同的方法:

- a) 当样品需要稀释时,在分析前用淋洗液稀释样品;
- b) 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.2 标准溶液按照 A.1 b)的方法制备。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)
分离度的计算

B.1 概述

分离度(Resolution,简称 R),指相邻两组分色谱峰的保留时间之差与两个色谱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 B.1 所示。

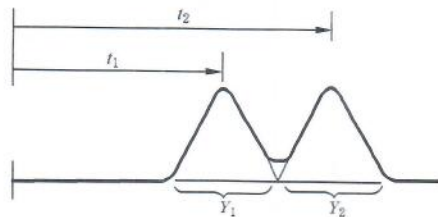


图 B.1 分离度示意图

B.2 计算

分离度 R 按式(B.1)计算:

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

式中:

t_1, t_2 ——两个组分的保留时间;

Y_1, Y_2 ——两个组分色谱峰的峰宽。

R 值越大,表明相邻两个组分分离越好。由图 B.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。

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(B.2)计算:

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

式中:

t_1, t_2 ——两个组分的保留时间;

$Y_{1/2(1)}, Y_{1/2(2)}$ ——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, $R=0.59 R'$,应用时注意所采用分离度的计算方法。

附录 C

(资料性附录)

离子色谱条件的设置及标准色谱图示例

C.1 示例一

色谱条件如下：

- 色谱柱：阴离子分离柱和阴离子保护柱，填料为具有烷基季铵或烷醇季铵功能团的聚苯乙烯-二乙烯基苯或聚乙烯醇；
- 淋洗液：1.0 mmol/L NaHCO_3 + 3.2 mmol/L Na_2CO_3 ；
- 流速：0.7 mL/min；
- 柱温：45 ℃；
- 池温：40 ℃；
- 进样体积：20 μL ；
- 检测器：电导检测器。

采用上述色谱条件得到各阴离子标准溶液色谱图，见图 C.1。

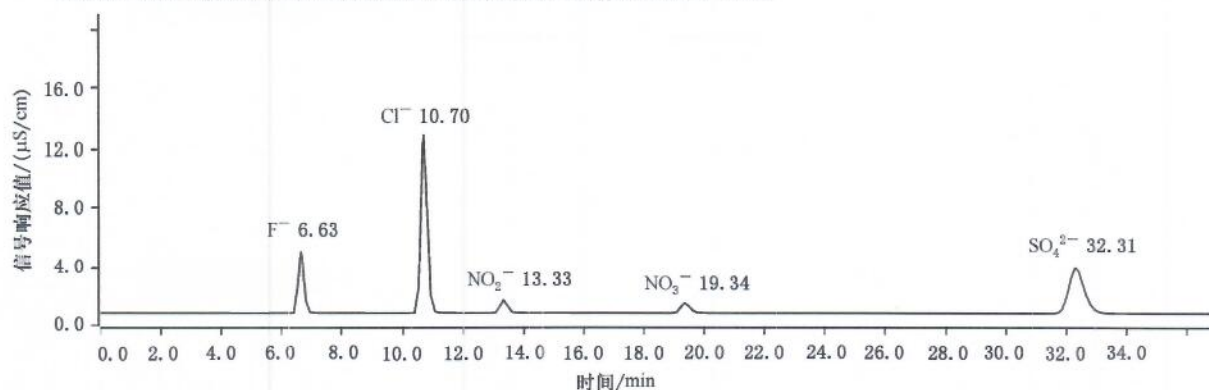


图 C.1 阴离子标准溶液色谱图(示例一)

C.2 示例二

色谱条件如下：

- 色谱柱：阴离子分离柱和阴离子保护柱，填料为具有烷基季铵或烷醇季铵功能团的聚苯乙烯-二乙烯基苯或聚乙烯醇；
- 抑制器：阴离子抑制器；
- 淋洗液：KOH 梯度淋洗：0 min~6 min, 23 mmol/L；6 min~13 min, 60 mmol/L；13 min~15 min, 23 mmol/L；
- 流速：1.0 mL/min；
- 柱温：30 ℃；
- 池温：35 ℃；
- 进样体积：1.3 μL ；
- 检测器：电导检测器。

采用上述色谱条件得到各阴离子标准溶液色谱图,见图 C.2。

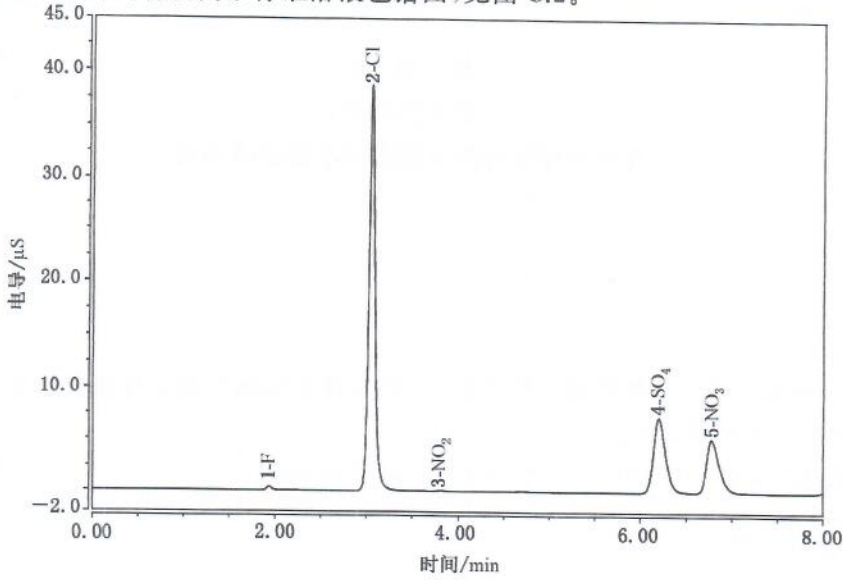
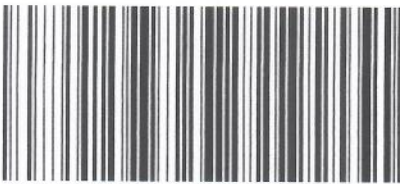


图 C.2 阴离子标准溶液色谱图(示例二)



GB/T 39305—2020

版权专有 侵权必究

*

书号:155066 • 1-65982

定价: 16.00 元