



中华人民共和国国家标准

GB/T 31197—2014

无机化工产品 杂质阴离子的测定 离子色谱法

Inorganic chemicals for industrial use—Determination of impurity anions—
Ion chromatography method

2014-09-03 发布

2015-05-01 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

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无机化工分技术委员会(SAC/TC 63/SC 1)归口。

本标准起草单位：中海油天津化工研究设计院、烟台市金河保险粉厂有限公司、青岛检验检疫技术发展中心、四川省银河化学股份有限公司、衢州氟硅技术研究院、青岛普仁仪器有限公司、青岛盛瀚色谱技术有限公司、赛默飞世尔科技(中国)有限公司、江西核工业兴中科技有限公司、国家无机盐产品质量监督检验中心。

本标准主要起草人：郭凤鑫、王国清、王骏、崔鹤、谢友才、张庆华、侯倩慧、张锦梅、叶明立、赵祖亮、胡昌文。

无机化工产品 杂质阴离子的测定

离子色谱法

1 范围

本标准规定了无机化工产品中杂质阴离子测定用离子色谱法的术语和定义、方法原理、试剂、材料、仪器、仪器的安装及操作方法、定性分析、定量分析、分析结果的表述、精密度等通用规则。

本标准适用于离子色谱法对无机化工产品中各种杂质阴离子(包括 F^- 、 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 、 CN^- 、 CO_3^{2-} 、 NO_2^- 、 NO_3^- 、 PO_4^{3-} 、 SO_4^{2-} 、 BrO_3^- 、 ClO_4^- 、 ClO_3^- 、 ClO_2^- 、 SCN^- 、 N_3^- 、 AsO_3^{3-} 、 CrO_4^{2-})进行定量测定。

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 601 化学试剂 标准滴定溶液的制备

GB/T 603 化学试剂 试验方法中所用制剂及制品的制备

3 术语和定义

下列术语和定义适用于本文件。

3.1

离子色谱法 ion chromatography

在以淋洗液为流动相,以离子交换剂为固定相的离子分离柱内,使试样中的各种离子相互分离,然后经电导等检测器进行测量的一种液相色谱方法。

4 方法原理

样品制备成试样溶液后,进入以离子交换树脂为固定相的离子交换色谱柱,用适当的淋洗液洗脱,离子交换树脂上的活性交换基团与试液中的离子及流动相中的淋洗液离子发生离子交换作用。随着淋洗液的流动,试液中的阴离子与树脂上的交换基团不断地发生交换-洗脱-再交换-再洗脱,被测阴离子根据其色谱柱上的保留特性不同实现分离,最终被淋洗液带到检测器中形成高斯分布型色谱峰。在一定的色谱条件下各组分峰的流出时间(即保留时间)固定,以此作为组分离子的定性依据。在一定的浓度范围内组分的峰面积(或峰高)正比于组分的浓度,记录仪(如积分仪)收集此信号给出组分的定量结果。

5 试剂、材料

5.1 一般规定

5.1.1 试验中所用标准滴定溶液、制剂及制品,在没有注明其他要求时,均按 GB/T 601、GB/T 603 的

规定制备。

5.1.2 本标准所用杂质标准溶液、淋洗液、再生液及衍生化试剂均用优级纯试剂配制。处理样品所用到的试剂应为优级纯。

5.1.3 杂质标准溶液应储存于聚乙烯或聚四氟乙烯(PTFE)材质的容器中。

5.1.4 杂质标准溶液应存放于阴凉干燥处,保存期一般为2个月,当出现浑浊、沉淀或颜色有变化时应重新制备。

5.1.5 氟根离子标准溶液、亚硝酸盐离子标准溶液、碳酸盐离子标准溶液和亚氯酸盐离子标准溶液应现用现配。

5.1.6 稀释的杂质标准溶液应现用现配。

5.1.7 混合稀释标准溶液应现用现配,制备时应注意不要将混合后产生沉淀或浑浊的溶液相互混合。

5.2 水

符合电导率(25℃)不大于0.005 5 mS/m(相当于电阻率18.2 MΩ·cm)的去离子水。

5.3 杂质标准溶液

杂质标准溶液的配制和浓度的测定方法见附录A。

6 仪器

6.1 离子色谱仪各部分结构

离子色谱仪通常包括输液系统、进样系统、分离系统、抑制或衍生系统、检测系统、数据处理及控制系统、废液收集槽,还可以包括梯度淋洗装置,气泡消除器(如真空脱气装置)等附属装置。标准离子色谱仪结构示意图如图1所示。

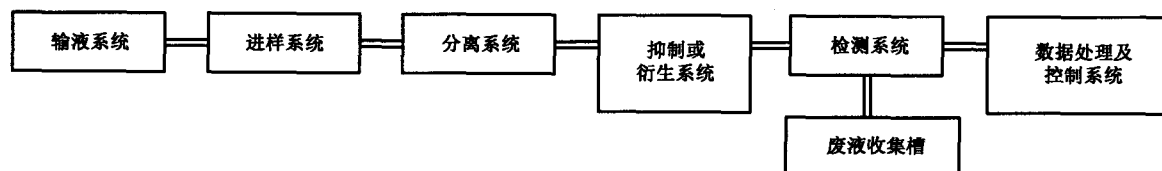


图1 离子色谱仪结构示意图

6.2 各部分的构成

6.2.1 输液系统

6.2.1.1 储液罐

储液罐用于储存足够数量的淋洗液,应具备下面的性能要求:

- 应具有足够的容量;
- 材质应具有一定的耐压防爆能力;
- 应耐淋洗液腐蚀并不污染淋洗液,一般可采用的材质为高密度聚乙烯(HDPE)等;
- 结构便于脱气。

6.2.1.2 脱气装置

溶解于淋洗液中的空气能影响离子色谱系统的操作性能,在泵中产生气泡使系统的压力和流速不

稳,增加检测器的噪音,降低响应信号,影响定量结果的准确性,淋洗液在使用前应尽量除去溶解的气体。常用的脱气方法参见附录 B。

6.2.1.3 输液泵

6.2.1.3.1 恒流泵

离子色谱仪的恒流泵将淋洗液均匀地、无脉冲地送到分离系统。恒流泵应具备下面的性能要求:

- a) 流速均匀且精度高;
- b) 具有足够的输液压力;
- c) 脉动流速小;
- d) 可调节流量;
- e) 接触液体的连接部件应耐淋洗液腐蚀并不污染淋洗液;
- f) 易于更换淋洗液;
- g) 根据情况可具有梯度淋洗功能。

6.2.1.3.2 梯度泵

采用淋洗液在洗脱过程中连续或间断改变组成的方式进行梯度淋洗,可以提高检测器的灵敏度,提高柱效,缩短分析时间。

根据溶液混合的方式,梯度淋洗可以分为高压梯度淋洗和低压梯度淋洗,其工作原理如下:

- a) 高压梯度淋洗:通过梯度程序分别控制两台高压泵,将两种淋洗液按比例输送至混合器,在高压状态下进行混合,最后将混合液送入分离系统。
- b) 低压梯度淋洗:一台高压泵通过泵前的四元比例电磁阀控制梯度所需的流量,各路流量的控制是通过控制器程序直接控制电磁阀的开关频率,达到需要的梯度曲线。

6.2.2 进样系统

进样器应具有良好的再现性,离子色谱仪进样方式分为以下 2 种:

- a) 手动进样:采用六通阀进样,样品首先以低压状态充满定量管,当阀沿顺时针方向旋至另一位位置时,即将贮存于定量管中固定体积的样品送入分离系统。六通阀进样器的工作原理见附录 C。
- b) 自动进样:为了将多个测定试样溶液依次自动注入,可以使用自动进样系统。操作者将试样溶液按顺序装入贮样机(或样品盘)中,在色谱工作站控制下,自动进行取样、进样、清洗等一系列操作。

6.2.3 分离系统

6.2.3.1 管柱部分

分离系统包括保护柱和分离柱,应具有符合分析要求的性能。保护柱置于分离柱之前,防止样品中的污染物直接进入分离柱。将符合 6.4.2 规定的填充剂装填于分离柱中,用于分离各种杂质阴离子。

注:根据使用的要求考虑是否设置保护柱。

6.2.3.2 管柱槽部分

管柱槽具有可容纳管柱的容积,并具有温度控制设备,可保持任意一定的温度。

6.2.4 抑制或衍生系统

抑制器和衍生化装置是为了提高待测离子检测的灵敏度或选择性,应设置于检测器之前。

抑制器一般设置在分离柱和检测器之间,使用抑制器可以降低淋洗液的背景电导,增加被测离子的电导值,改善信噪比,消除反离子峰对弱保留离子的影响。抑制器的种类和工作原理参见附录 D。

衍生化装置一般设置在分离柱和检测器之间,在分离柱流出液中混合衍生化试剂,进入柱后反应器进行充分反应,生成带有吸光基团的衍生物后进入紫外-可见光检测器。

注:如果不妨碍分析要求,可以不设置抑制器和衍生化装置。

6.2.5 检测系统

离子色谱常用的检测器为电导检测器、安培检测器、紫外-可见光检测器等,检测器由不被淋洗液和试样溶液腐蚀的材质构成。检测器应具备较高的灵敏度、较宽的定量检测限范围、较好的选择性和重现性。杂质阴离子测定中常用检测器的检测原理及应用范围参见附录 E。

6.2.6 数据处理及控制系统

6.2.6.1 数据处理系统

数据处理系统用于记录或显示色谱图、保留时间、峰面积、峰高、对称因子、分离度等色谱参数。

6.2.6.2 控制系统

控制系统由色谱工作站来实现,色谱工作站一般应包括数据处理和仪器控制两方面功能。

6.3 淋洗液

6.3.1 淋洗液基本要求

选择淋洗液的基本要求如下:

- a) 对填充剂应为惰性;
- b) 适合于待测离子的分离;
- c) 适合于检测器检测;
- d) 使用抑制器时,可以充分满足其性能要求;
- e) 不含待测离子成分;
- f) 可保持长时间的化学稳定。

6.3.2 淋洗液的制备

淋洗液制备后应进行脱气,或使用预先脱气的水进行制备。为了避免细菌或藻类的繁殖,淋洗液应储存于阴凉处,并应每 2 天~3 天进行更换。常用淋洗液参见附录 F。

6.4 分离柱及填充剂

6.4.1 分离柱

分离柱通常为内径 0.2 mm~9 mm、长度 10 mm~250 mm 的管柱,由惰性合成树脂或不锈钢等金属材料制成,内部装填填充剂。

6.4.2 填充剂

使用阴离子交换树脂作为分离柱填充剂,离子交换树脂填充剂示例见表 1 所示。

表 1 离子交换树脂填充剂示例

分离方法	填充剂官能团	分离杂质阴离子种类
阴离子交换	$-N^+R_3$	F^- 、 Cl^- 、 NO_2^- 、 Br^- 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 、 PO_4^{3-} 、 I^- 、 $S_2O_3^{2-}$ 、 SCN^- 、 CO_3^{2-} 、 BrO_3^- 、 ClO_4^- 、 ClO_3^- 、 ClO_2^- 、 N_3^-
离子排斥	$-SO_3H$	CN^- 、 NO_2^- 、 PO_4^{3-} 、 AsO_4^{3-} 、 AsO_3^{3-} 、 CO_3^{2-}
离子排斥	$-COOH$	I^- 、 NO_2^- 、 PO_4^{3-} 、 CO_3^{2-} 、 S^{2-}
离子排斥与阴离子交换	$-COOH$ ($-COO^-$)	F^- 、 Cl^- 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 、 I^- 、 NO_2^- 、 PO_4^{3-} 、 CO_3^{2-} 、 S^{2-}
离子对	ODS 等	I^- 、 SCN^- 、 OH^- 、 HCO_3^- 、 F^- 、 Cl^- 、 NO_2^- 、 Br^- 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 、 ClO_4^-

7 仪器的安装及操作方法

7.1 仪器的安装条件

- 7.1.1 温度及湿度符合仪器所要求的范围,并不会产生急速变化。
- 7.1.2 无振动,并且不受日光直接照射。
- 7.1.3 无腐蚀性气体,少灰尘,换气良好。
- 7.1.4 不接触产生强烈磁场的装置(如电焊机、高频率电热炉、柱上变压器等)。
- 7.1.5 电源具有符合仪器规定的电压、电容量及频率,电压变动应为 10% 以下,且无频率变动。
- 7.1.6 有接地电阻 100 Ω 以下的接地点。
- 7.1.7 空调的风不能直接吹向仪器。
- 7.1.8 试验台应耐用并具有一定的强度。

7.2 安全注意事项

- 7.2.1 试样及分析所使用试剂的处理,应充分注意爆炸性、易燃性、毒性或有害性,对于其丢弃也应考虑安全化和无害化。尤其是毒性物质的处理,应按照有关毒性物质处理的规定执行。
- 7.2.2 仪器应可靠接地。
- 7.2.3 使用高压气瓶时,应按照有关高压气瓶安全使用的规定。如果使用上述法规所规定压力以下的容器时,也应将容器固定于墙壁或试验台上,以免容器倒下。
- 7.2.4 在运转离子色谱仪之前,应充分检查气体及液体配套管路的连接部分、流路等是否有泄漏。
- 7.2.5 仪器的检查及修理,原则上应切断电源后实施。
- 7.2.6 应注意仪器有时会对其他仪器产生电磁波干扰,也会遭受来自其他仪器的电磁波危害。

7.3 操作

7.3.1 测定用试样溶液的制备及处理

- 7.3.1.1 测定用无机试样应先制备为试样溶液,试样溶液在进入离子色谱仪之前一般应进行净化处理,常用试样溶液的处理方法参见附录 G。

注:净化处理的目的是从复杂基体中选择性地富集痕量待测离子或选择性地去除基体干扰。

- 7.3.1.2 为了获得良好的精密度,应注意试样溶液的保存和制备,以免造成环境污染样品,使样品成分发生改变的情况。

7.3.1.3 盛装试样溶液的容器(玻璃瓶或聚乙烯塑料瓶)应预先用 10% 的硝酸充分浸泡,再用去离子水充分洗涤。

7.3.1.4 用于测定的试样溶液应可溶解于淋洗液,并不与淋洗液发生化学反应。

7.3.1.5 可将试样溶液进行稀释和浓缩,使待测各种离子成分达到分析所要求的适当浓度。

7.3.1.6 对未知样品最好先稀释 100 倍后进样,之后根据所得结果选择合适的稀释倍数。稀释剂可以选用水或淋洗液。

7.3.1.7 可在试样溶液中添加标准溶液作为认定准确度的测定方法。添加时应预先确认不会因添加成分而使试样溶液生成沉淀物,或产生形成其他化合物的化学反应。

7.3.2 分析条件的设定

根据其他产品标准或分析方法标准的条件,在测定时对下列项目做出适当的选择和调节:

- a) 淋洗液的种类及流量(梯度淋洗法应明确淋洗液的初期组成、组成变化率、最终组成等);
- b) 试样注入量;
- c) 管柱温度;
- d) 管柱种类;
- e) 抑制器的设定;
- f) 检测器的灵敏度;
- g) 数据处理的设定。

离子色谱法测定条件实例参见附录 H。

7.3.3 系统运转时基线稳定度与噪音水平的确认

按 7.3.2 所列的条件设定运转系统,以确认基线的变动是否会影响测定。基线稳定度是以漂移的大小来表示的,噪音水平是以基线稳定状态来确认的,具体方法见第 11 章的规定。通过空白试验可确定引起误差的原因。

7.3.4 标准溶液的注入

使用注射器或自动进样器从进样系统注入稀释的标准溶液或混合稀释标准溶液。

7.3.5 测定用试样溶液的注入

使用注射器或自动进样器从进样系统注入试样溶液。

7.3.6 色谱图的记录

7.3.6.1 使用数据处理系统时应注意不要输入过大,并注意输出的饱和情况。

7.3.6.2 使用记录器时应在注入测定用试样溶液的同时记录试样注入的时间。

7.3.6.3 通过调节衰减器使待测离子成分峰不超过记录的上限,并使待测离子成分浓度的对应峰较大。

7.3.7 色谱图的处理

处理色谱图时应注意以下事项:

- a) 测定日期及测定者姓名;
- b) 离子色谱仪的型号名称;
- c) 试样的名称;

- d) 测定用试样溶液的配制方法及注入量(μL 或 mL);
- e) 管柱填充剂的种类或填充管柱的型号名称;
- f) 管柱的材质,内径和长度;
- g) 管柱的温度;
- h) 淋洗液的种类;
- i) 淋洗液的流量(mL/min)及管柱入口压力(MPa);
- j) 采用梯度淋洗法时,梯度的条件;
- k) 采用抑制器时,抑制器的工作方式和条件;
- l) 检测器的种类和测定条件;
- m) 利用后置管柱衍生化法等化学反应时,反应液及衍生物化试剂的种类、流量(mL/min)和反应条件;
- n) 数据处理系统的名称及数据处理条件;
- o) 其他必要的事项。

8 定性分析

定性分析是使用稀释标准溶液或混合稀释标准溶液与试样溶液在同一条件下进行测定,通过比较标准溶液与试样溶液中未知成分的保留时间来确定未知成分的组成。一个峰不限于对应一个组分,因此可通过更换管柱种类或淋洗液等改变分离条件来进行定性测定。

9 定量分析

9.1 定量分析法

9.1.1 定量分析法原理

定量分析法是使用数据处理系统,从所得到的色谱图上测定出峰面积(或峰高),利用外标法、内标法、标准加入法进行含量的测定。

9.1.2 外标法

将含有各种待测离子的标准溶液配制成 3 个~4 个不同浓度的稀释标准溶液,将各个稀释标准溶液依次定量注入,记录色谱图并测量峰面积(或峰高)。然后以所注入的稀释标准溶液中待测离子含量为横坐标,将其所对应的峰面积(或峰高)为纵坐标绘制工作曲线。

在相同条件下注入测定用试样溶液,记录色谱图,根据测得的峰面积(或峰高)从工作曲线上求得待测各离子的含量,计算出试样中待测离子的浓度。

如果稀释标准溶液浓度与峰面积(或峰高)的关系为曲线时,则可使用连接各点的一元多次函数为工作曲线。因浓度的原因可能会造成精密度不佳的情况,可以通过使用配制更多浓度梯度的稀释标准溶液来绘制工作曲线的方法解决。使用峰面积绘制的工作曲线如图 2 所示。

注: 通常情况是取数点绘制如图 2 所示的工作曲线进行定量分析,但如果已确认工作曲线是可通过原点的一条直线,则也可注入已知量的一点,求得单位峰面积的成分量来进行定量分析。这种情况应使稀释标准溶液的浓度高于试样中待测离子的浓度。

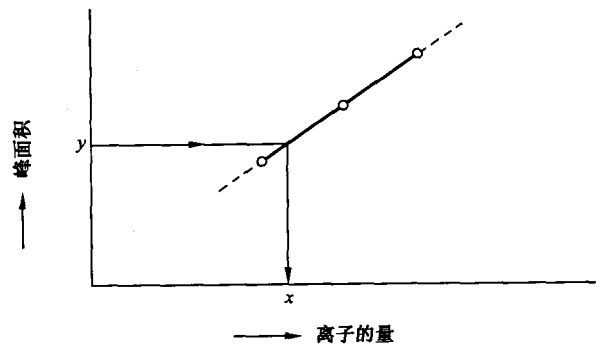


图 2 外标法工作曲线绘制示意图

9.1.3 内标法

配制包含一定浓度内标准离子的 3 个~4 个不同浓度的稀释标准溶液,将各个稀释标准溶液依次定量注入,记录色谱图并测定峰面积(或峰高),然后以所注入的待测离子成分含量与内标准离子含量之比为横坐标,对应的各种离子的峰面积(或峰高)与内标准离子的峰面积(或峰高)之比为纵坐标,绘制如图 3 所示工作曲线。

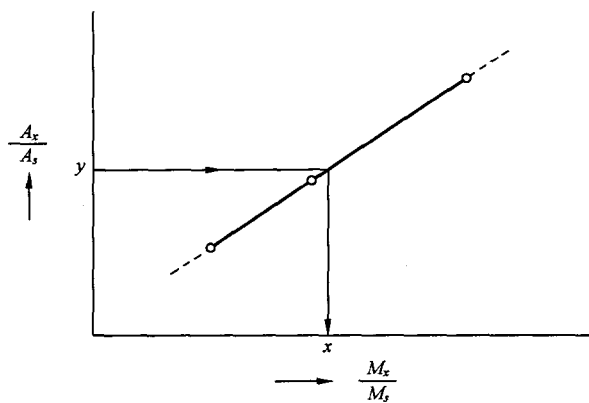


图 3 内标法的工作曲线示意图

添加内标准离子于试样溶液中,内标准离子溶液的浓度与稀释标准溶液中的浓度应相同。在与稀释标准溶液相同的条件下注入色谱仪并记录色谱图。从色谱图上算出待测各离子成分的峰面积或峰高 (A'_x) 与内标准离子峰面积或峰高 (A'_s) 之比 $\frac{A'_x}{A'_s}$,从工作曲线上求得各种待测离子成分的含量与内标准离子含量的比,根据所注入的内标准离子含量计算出待测离子含量。

注 1: 内标准离子应选择其出峰位置在待测离子成分峰的位置附近,并且可与试样中其他成分峰完全分离的稳定成分。

注 2: 若预先确认工作曲线为过原点的一条直线,则可使用一点测定各种离子成分的浓度,测定将其注入时的 $\frac{A_x}{A_s}$,

并求得工作曲线,这种情况应使 $\frac{A_x}{A_s}$ 大于 $\frac{A'_x}{A'_s}$ 。

注 3: 添加内标准离子于试样溶液时,不应使待测离子成分与内标准离子的浓度产生变化或发生化学反应(如沉淀等)。

9.1.4 标准加入法

从试样溶液中分取 4 个以上一定量的溶液,除其中一个不加外,另外的溶液加入不同浓度的各种待测离子成分标准溶液。在各个溶液中加入水至一定体积配制成测定用标准溶液,注入色谱仪并记录色谱图,测量各种离子成分的峰面积(或峰高)。计算出添加于各测定用试样溶液的各种待测离子成分的浓度,以添加的标准液的浓度为横坐标,以对应的峰面积(或峰高)为纵坐标,绘制工作曲线,从工作曲线与横坐标的交点求得待测离子成分的浓度。绘制的工作曲线如图 4 所示。

- 注 1: 待测各种离子成分的浓度与标准溶液的添加量或一定量的添加次数之间成正比例关系,因此可取添加量或一定量的添加次数于横坐标。
- 注 2: 本方法只适用于工作曲线为直线的情况。

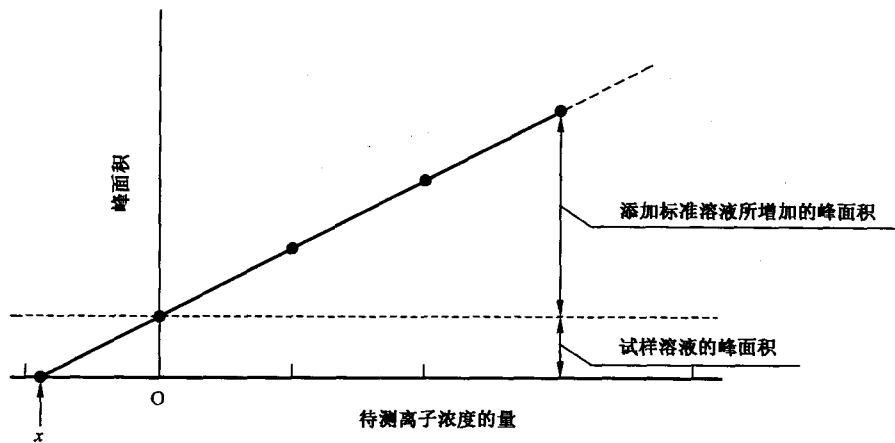


图 4 标准加入法工作曲线绘制示意图

9.2 定量依据

9.2.1 峰面积

可以用下列方法中的任一方法进行峰面积的测量:

- a) 由峰的开始至终止之间的峰信号值与基线信号值之差,累计计算;
- b) 按图 5 所示,从峰高 h 的中点时间轴画平行线,由峰所截断的部分作为半峰宽值 $w_{0.5h}$ 。以 $w_{0.5h}$ 乘以 h 的值作为峰面积 A 。此方法不适用于基线明显变动很大,或可能有领先形峰或拖尾峰的情况。

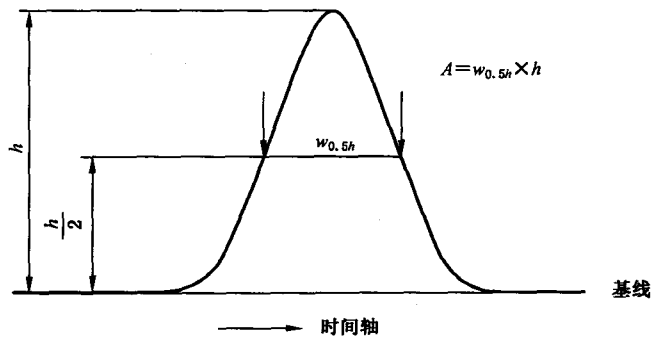


图 5 半峰宽法测量峰面积示意图

9.2.2 峰高

将峰顶点信号值中减去与峰顶点保留时间相同的保留时间的基线值后得到的数值,或是从峰顶点向时间轴做垂线,峰顶点到基线之间的距离作为峰高。

10 分析结果的表示

结果一般以浓度(mg/mL、mg/L、μg/L、mol/L、mg/kg 等)表示。

11 精密度

11.1 仪器性能定期性检查

11.1.1 基线稳定度的确认

按 7.3.2 所列的条件设定仪器的测定条件,在正常运行情况下,确认一定时间内基线漂移稳定在一定的范围内。

11.1.2 噪音水平稳定度的确认

按 7.3.2 所列的条件设定仪器的测定条件,在正常运行情况下,确认仪器的检测下限稳定在基线噪音水平。

11.1.3 分离度的确认

使用阴离子混合稀释标准溶液(1 mg/L),确认各种离子的分离度,所得的分离度 R 应大于 1.3(见图 6)。

分离度 R 按式(1)计算:

$$R = \frac{2(t_{R2} - t_{R1})}{w_1 + w_2} \dots\dots\dots (1)$$

式中:

t_{R1} ——第一个峰的保留时间,单位为秒(s);

t_{R2} ——第二个峰的保留时间,单位为秒(s);

w_1 ——第一个峰的峰宽,单位为秒(s);

w_2 ——第二个峰的峰宽,单位为秒(s)。

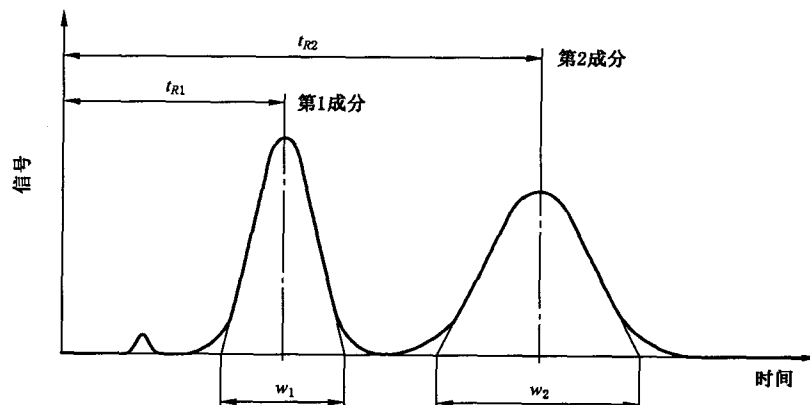


图 6 色谱峰分离度示意图

11.1.4 仪器性能的确认

定期使用绘制工作曲线的已知浓度的稀释标准溶液(或混合稀释标准溶液),确认所得的灵敏度和保留时间,以检查仪器的性能。

11.2 测定有效性的确认

连续测定试样(如 10 次~20 次)时,为了检查是否保持测定的有效性,使用工作曲线用稀释标准溶液,进行两种不同浓度的测定,与对应工作曲线用稀释标准溶液的峰面积或峰高比较,应保持一致。

11.3 空白试验

为了确定试样测定中的误差因素,应与试样溶液同时同样进行空白试验。

11.4 检测下限的确认

11.4.1 方法一

依据信号对噪声水平的方法:将一定量含低浓度 c 的待测各种离子成分的试样注入色谱仪,以相同条件测定信号 S 与基线噪声水平 N 。检测下限值为噪声水平的 3 倍信号的浓度。

检测下限值 D 按式(2)计算:

$$D = c \times \left(\frac{3N}{S} \right) \quad \dots\dots\dots (2)$$

式中:

c ——试样中待测各种离子的浓度;

N ——基线噪声水平;

S ——相同条件下测定的信号。

11.4.2 方法二

依据定量值标准差与工作曲线斜率的方法:使用涵盖检测下限附近浓度的待测离子成分的试样,绘制工作曲线,求得工作曲线的斜率 a 。将回归直线方程的标准差或回归直线在 y 轴上截距作为标准差 s 。

检测下限值 D 按式(3)计算:

$$D = 3.3 \times \left(\frac{s}{a} \right) \quad \dots\dots\dots (3)$$

式中:

s ——定量值的标准偏差;

a ——工作曲线的斜率。

11.4.3 方法三

测定工作曲线中最低浓度的标准溶液,如此反复测定 5 次,根据测定值求得标准偏差,将 3 倍标准偏差作为检测下限,将 5 倍~10 倍标准偏差作为仪器的定量下限。

注 1: 当按此法求得的检测下限大于待测离子成分的定量下限时,应对仪器各构件、机器等进行确认,并将此值调整至定量下限以下。

注 2: 该仪器检测下限及定量下限,会根据使用仪器的状态而改变,因此应在一定周期经常给予确认。当变更仪器及测定条件时应重新进行确认。

标准偏差 s 按式(4)计算:

$$s = \sqrt{\frac{\sum (x_i - \bar{x})^2}{n - 1}} \quad \dots\dots\dots (4)$$

式中:

x_i ——个别测定值;

\bar{x} ——测定值的平均值;

n ——测定次数。

12 其他产品标准或方法标准应明确的事项

12.1 检测对象的成分及浓度范围。

12.2 试样的采样方法、前处理方法及样品保存方法。

12.3 检测器的种类及所需灵敏度(以注入特定成分的一定量色谱图的峰面积或峰高的大小为依据)。

12.4 方法的操作条件,一般应包含如下内容:

- a) 管柱的种类、内径及长度;
- b) 必要时明确管柱温度;
- c) 淋洗液的组成、流量;
- d) 试样量、试样注入方法;
- e) 是否使用抑制器。

12.5 各成分的确认方法。

12.6 使用的定量方法(如峰面积或峰高的测定法、定量方法的种类及分析次数、定量所使用的物质等)。

12.7 分析结果的表示方法。

附录 A

(规范性附录)

杂质标准溶液的配制和浓度的测定方法

A.1 杂质标准溶液的配制

A.1.1 氟(F)离子标准溶液:1 mL 溶液含氟(F)1 mg,称取 2.210 g 预先于 500 °C 干燥 1 h,并于干燥器中冷却至室温氟化钠,溶于适量水中,转移至 1 000 mL 的容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀。

A.1.2 氯(Cl)离子标准溶液:1 mL 溶液含氯(Cl)1 mg,称取 1.648 g 预先于 600 °C 干燥 1 h,并于干燥器中冷却至室温的氯化钠,溶于适量水中,转移至 1 000 mL 的容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀。

A.1.3 溴(Br)离子标准溶液:1 mL 溶液含溴(Br)1 mg,称取 1.489 g 预先于 110 °C 干燥 4 h,并于干燥器中冷却至室温的溴化钾,溶于适量水中,转移至 1 000 mL 的容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀。

A.1.4 碘(I)离子标准溶液:1 mL 溶液含碘(I)1 mg,称取 1.308 g 预先于 110 °C 干燥 4 h,并于干燥器中冷却至室温的碘化钾,溶于适量水中,转移至 1 000 mL 的容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀。

A.1.5 氰根(CN)离子标准溶液:1 mL 溶液含氰根(CN)1 mg,称取 0.63 g 氰化钾,溶于少量水中,加 2.5 mL 氢氧化钠溶液(20 g/L),加水稀释至 250 mL,摇匀。氰根(CN)离子标准溶液的浓度按 A.2.1 的规定进行测定。

A.1.6 碳酸盐(CO_3)离子标准溶液:1 mL 溶液含碳酸盐(CO_3)1 mg,称取 1.766 g 预先于 600 °C 干燥 1 h,并于干燥器中冷却至室温的无水碳酸钠,溶于适量无二氧化碳的水中,转移至 1 000 mL 的容量瓶中,用无二氧化碳的水稀释至刻度,摇匀。

A.1.7 亚硝酸盐(NO_2)离子标准溶液:1 mL 溶液含亚硝酸盐(NO_2)1 mg,称取 1.500 g 预先于 110 °C 干燥 4 h,并于干燥器中冷却至室温的亚硝酸钠(以 100% NaNO_2 计),溶于适量水中,转移至 1 000 mL 的容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀。

A.1.8 硝酸盐(NO_3)离子标准溶液:1 mL 溶液含硝酸盐(NO_3)1 mg,称取 1.631 g 预先于 110 °C 干燥 4 h,并于干燥器中冷却至室温的硝酸钾,溶于适量水中,转移至 1 000 mL 的容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀。

A.1.9 磷酸盐(PO_4)离子标准溶液:1 mL 溶液含磷酸盐(PO_4)1 mg,称取 1.433 g 预先于 110 °C 干燥 4 h,并于干燥器中冷却至室温的磷酸二氢钾,溶于适量水中,转移至 1 000 mL 的容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀。

A.1.10 硫酸盐(SO_4)离子标准溶液:1 mL 溶液含硫酸盐(SO_4)1 mg,称取 1.479 g 预先于 110 °C 干燥 2 h,并于干燥器中冷却至室温的无水硫酸钠,溶于适量水中,转移至 1 000 mL 的容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀。

A.1.11 亚砷酸盐(以 As 计)离子标准溶液:1 mL 溶液含亚砷酸盐(以 As 计)1 mg,称取 1.320 g 预先于硫酸干燥器中干燥至质量恒定的三氧化二砷,温热溶于 2 mL 氢氧化钠溶液(40 g/L)中,用水稀释至约 500 mL,用硫酸溶液(1+10)调节 pH 为 3,转移至 1 000 mL 的容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀。

A.1.12 氯酸盐(ClO_3)离子标准溶液:1 mL 溶液含氯酸盐(ClO_3)1 mg,称取 1.4 g 氯酸钠,溶于适量水中,转移至 1 000 mL 的容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀。氯酸盐(ClO_3)离子标准溶液的浓度于使用前按 A.2.2 的规定进行测定。

A.1.13 亚氯酸盐(ClO_2)离子标准溶液:1 mL 溶液含亚氯酸盐(ClO_2)1 mg,称取 1.5 g 亚氯酸钠,溶于适量水中,转移至 1 000 mL 的容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀。亚氯酸盐(ClO_2)离子标准溶液于使用前按 A.2.3 的规定进行测定。

A.1.14 溴酸盐(BrO_3)离子标准溶液:1 mL 溶液含溴酸盐(BrO_3)1 mg,称取 1.306 g 溴酸钾,溶于适量水中,转移至 1 000 mL 的容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀。

A.1.15 硫氰酸盐(SCN)离子标准溶液:1 mL 溶液含硫氰酸盐(SCN)1 mg,称取 1.673 g 预先于 105 °C 干燥 4 h,并于干燥器中冷却至室温的硫氰酸钾,溶于适量水中,转移至 1 000 mL 的容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀。

A.1.16 叠氮(N_3)离子标准溶液:1 mL 溶液含叠氮(N_3)1 mg,称取 1.547 g 叠氮化钠,溶于适量水中,转移至 1 000 mL 的容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀。

A.1.17 铬酸盐(CrO_4)离子标准溶液:1 mL 溶液含铬酸盐(CrO_4)1 mg,称取 4.501 g 预先于 105 °C 干燥 2 h,并于干燥器中冷却至室温的铬酸钠($\text{Na}_2\text{CrO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$),溶于适量水中,转移至 1 000 mL 的容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀。

A.1.18 混合稀释标准溶液:1 mL 溶液含氟(F)、氯(Cl)、溴(Br)、亚硝酸盐(NO_2)、硝酸盐(NO_3)、磷酸盐(PO_4)、硫酸盐(SO_4)各 10 μg ,用移液管移取 10 mL 氟(F)离子标准溶液、10 mL 氯(Cl)离子标准溶液、10 mL 溴(Br)离子标准溶液、10 mL 亚硝酸盐(NO_2)离子标准溶液、10 mL 硝酸盐(NO_3)离子标准溶液、10 mL 磷酸盐(PO_4)离子标准溶液、10 mL 硫酸盐(SO_4)离子标准溶液,分别移入同一个 1 000 mL 的容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀。

A.2 杂质标准溶液浓度的测定方法

A.2.1 氰根(CN)离子标准溶液浓度的测定

用移液管准确移取 100 mL 氰根离子标准溶液,加 1 mL 氢氧化钠溶液(20 g/L),加 0.5 mL 试银灵(玫瑰红银试剂)丙酮溶液(20 g/L),用硝酸银标准滴定溶液[$c(\text{AgNO}_3) \approx 0.1 \text{ mol/L}$]滴定,溶液颜色由黄色变为红色即为终点。

氰根(CN)标准溶液浓度 ρ ,数值以 mg/mL 表示,按式(A.1)计算:

$$\rho = \frac{c_1 V_1 M}{V} \dots\dots\dots (\text{A.1})$$

式中:

c_1 ——硝酸银标准滴定溶液浓度的准确数值,单位为摩尔每升(mol/L);

V_1 ——滴定中消耗的硝酸银标准滴定溶液体积的数值,单位为毫升(mL);

V ——移取的氰根离子标准溶液体积的数值,单位为毫升(mL);

M ——氰根($1/5\text{CN}$)离子摩尔质量的数值($M=5.204$),单位为克每摩尔(g/mol)。

A.2.2 氯酸盐(ClO_3)离子标准溶液浓度的测定

在第一个 100 mL 碘量瓶中加入 5 mL 溴化钾溶液(5 g/L)、10 mL 盐酸和 5 mL 水,用移液管移取 10 mL 氯酸盐离子标准溶液置于碘量瓶中,立即盖紧瓶塞,于暗处放置 20 min。加 1 g 碘化钾,加盖摇匀。将此溶液转移至已事先加有 25 mL 磷酸氢二钠饱和溶液的第二个碘量瓶中,用少量水洗涤第一个碘量瓶,洗液并入第二个碘量瓶中,加 5 mL 淀粉指示液(10 g/L),用硫代硫酸钠标准滴定溶液[$c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) \approx 0.1 \text{ mol/L}$]滴定至溶液蓝色消失即为终点。

氯酸盐(ClO_3)离子标准溶液浓度 ρ ,数值以 mg/mL 表示,按式(A.2)计算:

$$\rho = \frac{c_1 V_1 M}{V} \dots\dots\dots (\text{A.2})$$

式中:

c_1 ——硫代硫酸钠标准滴定溶液浓度的准确数值,单位为摩尔每升(mol/L);

V_1 ——滴定中消耗的硫代硫酸钠标准滴定溶液体积的数值,单位为毫升(mL);

V ——移取的氯酸盐离子标准溶液体积的数值,单位为毫升(mL);

M ——氯酸盐($1/6\text{ClO}_3$)摩尔质量的数值($M=13.91$),单位为克每摩尔(g/mol)。

A.2.3 亚氯酸盐(ClO_2)离子标准溶液浓度的测定

在 300 mL 碘量瓶中加入 30 mL 碘化钾溶液(100 g/L)、50 mL 盐酸溶液(1+24)和 50 mL 水,用移液管移取 20 mL 亚氯酸盐离子标准溶液置于碘量瓶中,立即盖紧瓶塞,于暗处放置 20 min。用硫代硫酸钠标准滴定溶液[$c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)\approx 0.1\text{ mol/L}$]滴定至溶液为淡黄色,加 3 mL 淀粉指示液,继续滴定至溶液蓝色消失即为终点。

亚氯酸盐(ClO_2)离子标准溶液浓度 ρ ,数值以 mg/mL 表示,按式(A.3)计算:

$$\rho = \frac{c_1 V_1 M}{V} \quad \dots\dots\dots (\text{A.3})$$

式中:

c_1 ——硫代硫酸钠标准滴定溶液浓度的准确数值,单位为摩尔每升(mol/L);

V_1 ——滴定中消耗的硫代硫酸钠标准滴定溶液体积的数值,单位为毫升(mL);

V ——移取的亚氯酸盐离子标准溶液体积的数值,单位为毫升(mL);

M ——亚氯酸盐($1/4\text{ClO}_2$)摩尔质量的数值($M=16.86$),单位为克每摩尔(g/mol)。

附 录 B
(资料性附录)

淋洗液常用的脱气方法

淋洗液常用的脱气方法有以下几种：

- a) 真空脱气法：通过水泵、真空泵抽真空，可同时加温或向溶剂吹氮，此法特别适用纯水溶剂配制的淋洗液。
- b) 惰性气体脱气法：将氮气或氦气经减压通入淋洗液鼓泡，在一定压力下可将淋洗液的空气排出。
- c) 超声脱气法：将淋洗液置于超声波清洗槽中，以水为介质进行超声脱气。该方法脱气效率比较低，与前两种方法结合使用效果更好。

附录 C
(规范性附录)
六通阀进样器的工作原理

按下列任一方法,六通阀进样器可将定量测定的试样溶液注入分离系统流路:

- a) 方法一:具有储存测定用试样溶液的试样环,当注入一定量测定用试样溶液于该试样环内后,利用六通阀的切换将环内的测定用试样溶液注入分离系统流路(工作原理见图 C.1)。

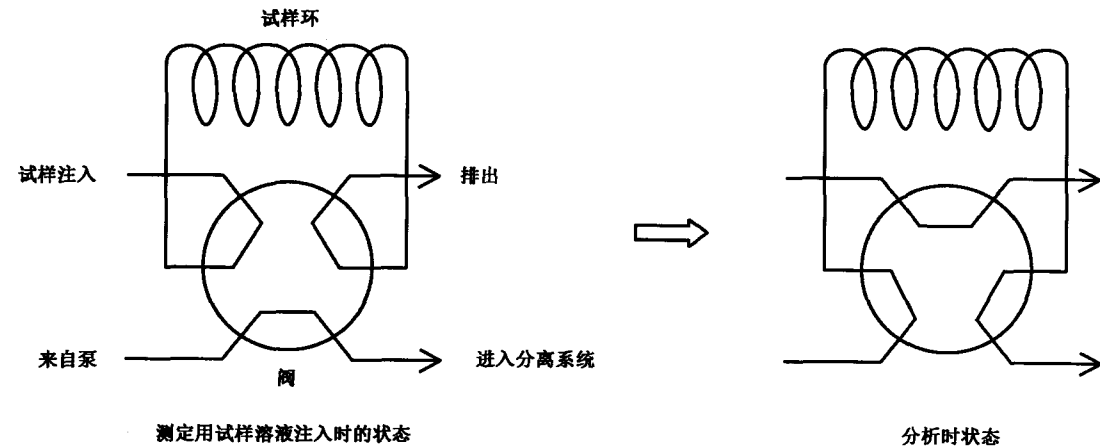


图 C.1 方法一试样注入工作原理示意图

- b) 方法二:具有储存测定用试样溶液的试样环,当装满测定用试样溶液于该试样环内后,利用六通阀的切换将环内的测定用试样溶液注入分离系统流路。
- c) 方法三:具有各种离子成分捕集浓缩所需的管柱,当注入一定量测定用试样溶液于该管柱内后,利用六通阀的切换将浓缩的各种离子成分注入分离系统流路(工作原理见图 C.2)。

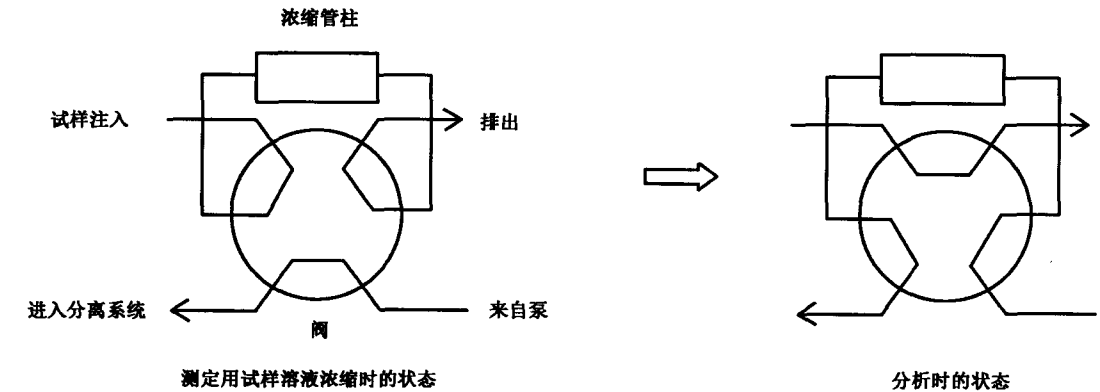


图 C.2 方法三试样注入工作原理示意图

附 录 D

(资料性附录)

抑制器的种类和工作原理

抑制器的种类和工作原理见表 D.1。

表 D.1 抑制器的种类和工作原理

种 类	工 作 原 理
离子交换树脂型	用于阴离子分析的阳离子交换树脂在工作前应由酸液换成 H^+ 型, H^+ 和淋洗液中的 Na^+ 及样品中配对阳离子进行交换, 既可将淋洗液由高电导率的 $NaOH$ 或 $NaHCO_3/Na_2CO_3$ 溶液转换成低电导率的 H_2CO_3 或稀 H_2CO_3 溶液, 降低了背景的电导率, 同时将被测定样品转化成电导率更高的物质, 从而提高了检测的灵敏度
电场与离子交换膜型	来自分离柱的淋洗液带着被测离子从抑制室流过进入电导检测室, 在电场的作用下阳极室内的 H^+ 透过阳离子交换膜进入抑制室, 淋洗液中的 Na^+ 及样品中的配对离子进入抑制室后透过阳离子交换膜进入阴极室, 在抑制室内实现了 H^+ 和淋洗液中的 Na^+ 、 H^+ 和样品中配对的阳离子的交换, 从而将淋洗液转换成低电导率的物质, 将样品转换成电导率更高的物质, 提高了检测的灵敏度

附录 E

(资料性附录)

常用检测器的检测原理及应用范围

杂质阴离子测定中常用检测器的检测原理及应用范围见表 E.1。

表 E.1 杂质阴离子测定中常用检测器的检测原理及应用范围

检测器	检测原理	应用范围
电导检测器	电导	pK_a 或 pK_b 小于 7 的离子
安培检测器	在 Ag/Pt/Au 和 GC 电极上发生氧化/还原反应	CN^- 、 SCN^- 、 S^{2-} 、 Br^- 、 I^- 、 SO_3^{2-} 、 $S_2O_3^{2-}$ 等
紫外-可见光检测器	紫外-可见光吸收	在紫外或可见区域有吸收的阴离子、在柱前(或柱后)衍生反应后具有紫外或可见光吸收的离子或化合物(如 Br^- 、 I^- 、 CrO_4^{2-} 、 NO_2^- 、 NO_3^- 、 SCN^- 、 $S_2O_3^{2-}$ 等)

附 录 F
(资料性附录)
常用淋洗液

淋洗液应根据所用分离柱的特性,参考分离柱的使用说明进行选择。

使用抑制器法的无机阴离子分析,通常使用氢氧化钾(或氢氧化钠)、碳酸盐缓冲液、硼酸盐缓冲液等碱性溶液作为淋洗液。

常用淋洗液配制实例见表 F.1。

表 F.1 常用淋洗液配制实例

淋洗液实例	适用分离离子	常用浓度
$\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{NaHCO}_3$	用于一价和多价阴离子的分离	1.8 mmol/L+1.7 mmol/L
KOH(或 NaOH)	用于阴离子的分离	1.5 mmol/L
$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$	用于对固定相亲和力弱的无机阴离子的分离	15 mmol/L
苯甲酸钠(或苯甲酸钾)	用于一价阴离子的分离	1.5 mmol/L
邻苯二甲酸+三羟甲基氨基甲烷	用于一价和二价阴离子的分离	2.5 mmol/L+2.5 mmol/L
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + \text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	用于 CrO_4^{2-} 的分离	0.25 mol/L + 0.1 mol/L
对羟基苯甲酸	用于 AsO_4^{3-} 的分离	1.0 mmol/L(pH 为 7)

可通过改变淋洗液浓度以改变一价和二价阴离子之间分离的选择性,淋洗液离子浓度越高,各阴离子的保留时间越短,但二价离子保留时间的减少明显大于一价离子的保留时间。

采用梯度淋洗可以提高检测器的灵敏度,提高柱效,缩短分析时间。梯度淋洗方式主要有以下两种类型:

- a) 组成梯度:淋洗液的组成改变,常用的方式是在梯度程序的初始段使用对固定相亲和力弱的淋洗离子,再逐渐使用对固定相亲和力强的淋洗离子。
- b) 浓度梯度:运行时改变淋洗液的浓度。运行浓度梯度淋洗时应配合使用高效高容量的抑制器以降低淋洗液的背景电导。

附 录 G
(资料性附录)
常用试样溶液的处理方法

G.1 无机样品的预处理

测定无机样品中易溶于水的离子时,可以直接用去离子水作溶剂。根据样品的性质也可以用淋洗液、酸、碱等试剂将待测离子提取到溶液中。同时可以采用震荡、加热、微波、超声等方法加速提取效率。

G.2 固相萃取法消除基体干扰

使用填塞了粒子状无机物质或树脂等的管柱进行过滤,可以有效消除各种特定离子或高分子的干扰,消除特定离子干扰的方法有以下几种:

- a) 基体干扰为硫酸盐可以用 Ba 柱消除干扰;
- b) 基体干扰为氯离子可以用 Ag 柱消除干扰,同时 Ag 柱后应连接 H 柱或 Na 柱;
- c) 基体干扰为金属离子、 HCO_3^- 、 CO_3^{2-} 和 OH^- 可以用 H 离子交换柱消除干扰;
- d) 处理复杂的基体可以将几种柱子联合使用。

注:使用固相萃取法时应弃去前流出液。

G.3 化学反应法消除基体干扰

G.3.1 基体干扰为 CrO_4^{2-} 可以采用水合肼做还原剂,将 CrO_4^{2-} 还原为 Cr^{3+} 沉淀,取上清液过滤后测定。

G.3.2 钙离子、镁离子、铁离子、镍离子可用 OH^- 根沉淀消除干扰。

G.4 其他消除干扰的方法

其他消除干扰的方法有以下几种:

- a) 使用孔径 $0.45\ \mu\text{m}$ 及以下的滤膜过滤除去固体成分;
- b) 采用电解微膜抑制器中和强酸或强碱性样品消除基体干扰;
- c) 使用离子交换膜或透析用膜进行过滤的方法,可有效进行中和处理。

附 录 H
(资料性附录)
离子色谱法测定条件实例

H.1 氢氟酸中 Cl^- 、 NO_3^- 、 PO_4^{3-} 、 SO_4^{2-} 的测定

H.1.1 离子色谱仪装备

- H.1.1.1 分析柱:功能基为季铵盐。
- H.1.1.2 保护柱:功能基为季铵盐。
- H.1.1.3 浓缩柱:功能基为季铵盐。
- H.1.1.4 捕获柱:功能基为季铵盐。

H.1.2 离子色谱仪参考工作条件

- H.1.2.1 淋洗液:与分析柱配套。
- H.1.2.2 流速:0.25 mL/min。
- H.1.2.3 进样量:750 μL 。
- H.1.2.4 抑制电流:100 mA。
- H.1.2.5 工作曲线浓度:1 $\mu\text{g/L}$ 、10 $\mu\text{g/L}$ 、20 $\mu\text{g/L}$ 、50 $\mu\text{g/L}$ 。

H.2 重铬酸钾中 SO_4^{2-} 的测定

H.2.1 离子色谱仪装备

- H.2.1.1 样品前处理柱:氢柱。
- H.2.1.2 0.22 μm 水性微孔滤膜过滤器。
- H.2.1.3 高速离心机:配有 100 mL 离心管。

H.2.2 离子色谱仪参考工作条件

- H.2.2.1 分析柱:功能基为季铵盐,带保护柱。
- H.2.2.2 抑制器:自循环电抑制或相当者。
- H.2.2.3 检测器:电导检测器,若能确认有同样功能的其他检测器也可使用。
- H.2.2.4 淋洗液:氢氧化钾梯度淋洗液(淋洗过程为初始浓度 5 mmol/L,终点浓度 40 mmol/L,淋洗时间为 40 min,淋洗流量为 1.0 mL/min)。
- H.2.2.5 淋洗液流量:1.0 mL/min。
- H.2.2.6 进样器:0.025 mL。
- H.2.2.7 工作曲线:0 mg/mL、0.005 mg/mL、0.010 mg/mL、0.015 mg/mL、0.020 mg/mL、0.025 mg/mL,将此系列标准溶液分别经过 0.22 μm 的微孔滤膜过滤器,弃去初始的 10 mL 滤液,将滤液过氢柱后直接进入离子色谱仪。

H.2.3 样品处理步骤

称取约 1 g 试样,精确至 0.01 g。溶于 50 mL 水中,在电磁搅拌下逐滴加入 10 mL 水合肼溶液(1+

10),继续搅拌 40 min 后,全部转移至 100 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀。置于离心管中,高速离心 10 min,将上清液经过 0.22 μm 的微孔滤膜过滤器,弃去初始的 10 mL 滤液,将滤液过氢柱后直接进入离子色谱仪进行测定。
