



# 中华人民共和国国家标准

GB/T 29400—2012

## 化肥中微量阴离子的测定 离子色谱法

Determination of microamount of inorganic anions in  
fertilizers by ion chromatography

2012-12-31 发布

2013-06-01 实施



中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局  
中国国家标准化管理委员会

发布

## 前 言

本标准按照 GB/T 1.1—2009 给出的规则起草。

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这些专利的责任。

本标准由中国石油和化学工业联合会提出。

本标准由全国肥料和土壤调理剂标准化技术委员会(SAC/TC 105)归口。

本标准起草单位：上海出入境检验检疫局、国家化肥质量监督检验中心(上海)、上海师范大学。

本标准主要起草人：孙明星、段路路、屠虹、薛晓康、闵红、王芳、李宁、吴勖、高运川、杨一。

## 化肥中微量阴离子的测定 离子色谱法

### 1 范围

本标准规定了用离子色谱法测定化肥中微量水溶性氟离子( $F^-$ )、氯离子( $Cl^-$ )、溴离子( $Br^-$ )、碘离子( $I^-$ )、亚硝酸根离子( $NO_2^-$ )、硫氰酸根离子( $SCN^-$ )的含量。

本标准适用于氮肥、磷肥、钾肥、复混肥料(复合肥料)、掺混肥料(BB肥)、有机-无机肥料中的微量水溶性氟离子、氯离子、溴离子、碘离子、亚硝酸根离子、硫氰酸根离子的测定。

### 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 8571 复混肥料 实验室样品制备

GB/T 9008—2007 液相色谱法术语 柱色谱法和平面色谱法

GB/T 14642—2009 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

### 3 术语与定义

GB/T 9008—2007 和 GB/T 14642—2009 界定的术语和定义适用于本文件。为了便于使用,以下重复列出了 GB/T 9008—2007 和 GB/T 14642—2009 中的某些术语和定义。

#### 3.1

**离子色谱法 ion chromatography**

根据离子性化合物与固定相表面离子性功能基团之间的电荷作用来进行离子性化合物分离和分析的色谱法。是高效液相色谱法的一个分支。

[GB/T 9008—2007 中 3.6.5.1]

#### 3.2

**保护柱 guard column**

放置在进样品和分离柱之间的防护柱。

[GB/T 9008—2007 中 4.8.1]

#### 3.3

**分离柱 separator column (separating column)**

根据待测离子保留特性,在检测前将被测离子分离的交换柱。

[GB/T 14642—2009 中 3.3]

#### 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。

[GB/T 14642—2009 中 3.4]

## 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。

[GB/T 14642—2009 中 3.5]

## 3.6

## 淋洗液;洗脱剂 eluant

在柱液相色谱法中用作流动相的液体。

[GB/T 9008—2007 中的 5.6.1]

## 4 分析原理及流程

用水超声提取试料中的水溶性阴离子,或经离心、C18柱、Ba柱和0.22  $\mu\text{m}$  水性滤膜过滤,用离子色谱法测定。

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,一定体积的试样测定溶液(测试液,如25  $\mu\text{L}$ )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测试液(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。淋洗液携带试样溶液通过抑制器时,所有阳离子被交换成氢离子,氢氧根型淋洗液转换成水,碳酸根型淋洗液转换为碳酸,背景电导率降低;与此同时,被测阴离子被转化成相应的酸,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,以峰高或峰面积进行定量。

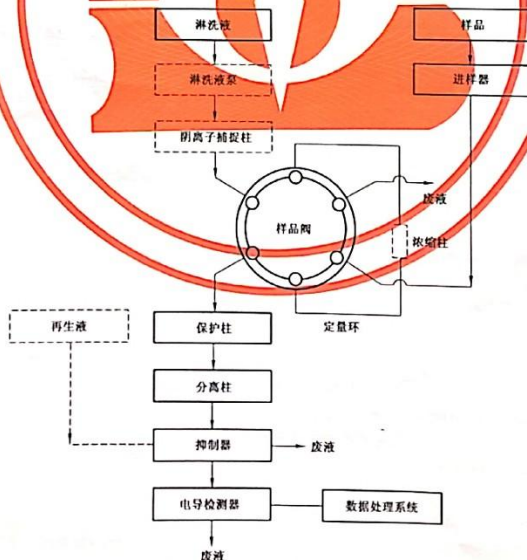


图1 离子色谱流程图

## 5 试剂

除另有说明外,所用试剂均为分析纯,水为超纯水;电阻率大于或等于  $18.2 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$ 。

5.1 氢氧化钾:优级纯。

5.2 碳酸钠:优级纯。

5.3 碳酸氢钠:优级纯。

5.4 丙酮:色谱纯。

5.5 氢氧化钾溶液  $c(\text{KOH})=100 \text{ mmol/L}$ :称取  $5.611 \text{ g}$  氢氧化钾(5.1),加水至  $1000 \text{ mL}$ ,混匀。也可使用自动淋洗液发生器  $\text{OH}^-$  型制备(梯度色谱条件用)。

5.6 碳酸盐淋洗液( $5.0 \text{ mmol/L Na}_2\text{CO}_3 + 2.0 \text{ mmol/L NaHCO}_3 + 4\%$  丙酮):称取  $0.530 \text{ g}$  碳酸钠(5.2),  $0.168 \text{ g}$  碳酸氢钠(5.3),移取  $40 \text{ mL}$  丙酮(5.4),加水至  $1000 \text{ mL}$ ,超声混匀(等度色谱条件用)。

5.7 氟化物(F)标准溶液( $1000 \mu\text{g/mL}$ ):准确称取  $2.210 \text{ g}$  氟化钠( $\text{NaF}$ ,  $115^\circ\text{C}$  干燥  $2 \text{ h}$ ),溶于水,移入  $1000 \text{ mL}$  容量瓶中,稀释至刻度,混匀。贮存于聚乙烯瓶中。

5.8 氯化物( $\text{Cl}$ )标准溶液( $1000 \mu\text{g/mL}$ ):准确称取  $1.648 \text{ g}$  氯化钠( $\text{NaCl}$ ,  $105^\circ\text{C}$  干燥  $2 \text{ h}$ ),溶于水,移入  $1000 \text{ mL}$  容量瓶中,稀释至刻度,混匀。

5.9 溴化物( $\text{Br}$ )标准溶液( $1000 \mu\text{g/mL}$ ):准确称取  $1.490 \text{ g}$  溴化钾( $\text{KBr}$ ,  $105^\circ\text{C}$  干燥  $2 \text{ h}$ ),溶于水,移入  $1000 \text{ mL}$  容量瓶中,稀释至刻度,混匀。贮存于棕色瓶中。

5.10 碘化物( $\text{I}$ )标准溶液( $1000 \mu\text{g/mL}$ ):准确称取  $1.308 \text{ g}$  碘化钾( $\text{KI}$ ,  $105^\circ\text{C}$  干燥  $2 \text{ h}$ ),溶于水,移入  $1000 \text{ mL}$  容量瓶中,稀释至刻度,混匀。贮存于棕色瓶中。

5.11 亚硝酸盐( $\text{NO}_2$ )标准溶液( $1000 \mu\text{g/mL}$ ):准确称取  $1.489 \text{ g}$  亚硝酸钠( $\text{NaNO}_2$ ,  $105^\circ\text{C}$  干燥  $2 \text{ h}$ ),溶于水,移入  $1000 \text{ mL}$  容量瓶中,稀释至刻度,混匀。

5.12 硫氰酸盐( $\text{SCN}$ )标准溶液( $1000 \mu\text{g/mL}$ ):准确称取  $1.673 \text{ g}$  硫氰酸钾( $\text{KSCN}$ ,  $105^\circ\text{C}$  烘  $2 \text{ h}$ ),溶于水,移入  $1000 \text{ mL}$  容量瓶中,稀释至刻度,混匀。

5.13 氟、氯、溴、碘化物、亚硝酸盐、硫氰酸盐混合标准工作溶液:按表 1 中离子浓度,配制混合标准工作液(也可根据试样溶液中的离子浓度范围进行适当调整)。或直接使用市售有标准物质证书的、有效期内的元素标准水溶液。浓度为  $1000 \mu\text{g/mL}$ ,再经水稀释至  $100 \mu\text{g/mL}$ ,  $20 \mu\text{g/mL}$  等。

表 1 混合离子标准溶液浓度

单位为微克每毫升

项目	$\text{F}^-$	$\text{Cl}^-$	$\text{Br}^-$	$\text{I}^-$	$\text{NO}_2^-$	$\text{SCN}^-$
标 0	0	0	0	0	0	0
标 1	0.1	0.1	0.2	0.2	0.1	0.5
标 2	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
标 3	5.0	10.0	5.0	5.0	5.0	5.0
标 4	20.0	50.0	10.0	10.0	10.0	20.0

## 6 仪器和设备

6.1 离子色谱仪:配电导检测器。



6.2 超声波清洗器。

6.3 离心机:转速为 4 000 r/min。

6.4 小型高速粉碎机。

6.5 分析天平:感量 0.1 mg。

6.6 水性滤膜针头滤器:0.22  $\mu\text{m}$ 。

6.7 钡(Ba)离子过滤柱(简称 Ba 柱):1 mL。

6.8 SPE-C18 柱(简称 C18 柱):1 mL。

6.9 银/氢(Ag/H)离子过滤柱(简称 Ag/H 柱):1 mL。

注:使用 Ag/H 柱目的是在试液中  $\text{Cl}^-$  含量较高时,避免  $\text{Cl}^-$  对  $\text{NO}_2^-$  的干扰。

## 7 分析步骤

做两份试料的平行测定。

### 7.1 试样的制备

按 GB/T 8571 规定制备样品。

### 7.2 色谱柱的活化

Ba 柱的活化:使用前用 10 mL 水冲洗 Ba 柱,控制液体流出速度不超过 3 mL/min,活化后待用。

C18 柱的活化:先用 5 mL 甲醇通过 C18 小柱,控制液体流出的速度不超过 3 mL/min。再用 15 mL 二次去离子水冲洗 C18 柱,控制液体流出的速度不超过 3 mL/min,平放静置活化 20 min,待用。

Ag/H 柱:使用前用 10 mL 水冲洗 Ag/H 柱,控制液体流出速度不超过 3 mL/min,活化后待用。

### 7.3 提取

称取适量试料,置于 100 mL 容量瓶中,加水至近 100 mL,使其中的各待测离子浓度范围分别为:  
 $\text{F}^-$  (0.1  $\mu\text{g/mL}$ ~20  $\mu\text{g/mL}$ ),  $\text{Cl}^-$  (0.1  $\mu\text{g/mL}$ ~200  $\mu\text{g/mL}$ ),  $\text{Br}^-$  (0.2  $\mu\text{g/mL}$ ~20  $\mu\text{g/mL}$ ),  $\text{I}^-$  (0.2  $\mu\text{g/mL}$ ~20  $\mu\text{g/mL}$ ),  $\text{NO}_2^-$  (0.1  $\mu\text{g/mL}$ ~20  $\mu\text{g/mL}$ ),  $\text{SCN}^-$  (0.4  $\mu\text{g/mL}$ ~20  $\mu\text{g/mL}$ )。在室温水浴超声 30 min,放置片刻,用水定容至刻度,摇匀。取部分溶液离心 5 min~10 min。

取上述离心清液 5 mL,通过水性滤膜针头滤器后,再缓慢推入分别或串联的活化后的 C18 柱、Ba 柱或 Ag/H 柱,控制液体流出的速度不超过 3 mL/min,弃去最初的 3 mL,剩余 1 mL~2 mL 液体进样检测。

注: C18 柱用于去除试液中的有机物, Ba 柱用于去除试液中过量的硫酸根和磷酸根, Ag/H 柱用于除去试液中高含量的氯根,以便准确定量测定亚硝酸根。可根据样品的情况选取其中的一种或几种,或几种都不用。

### 7.4 参考离子色谱条件 1(梯度色谱条件)

7.4.1 色谱柱:氢氧化物选择性,可兼容梯度洗脱的高容量阴离子交换柱。

7.4.2 柱温箱温度:30  $^{\circ}\text{C}$ 。

7.4.3 抑制器:连续自动再生膜阴离子抑制器,或等效抑制装置。

7.4.4 检测器:电导检测器,检测池温度 35  $^{\circ}\text{C}$ 。

7.4.5 淋洗液:氢氧化钾溶液(5.5),梯度淋洗。淋洗液  $\text{OH}^-$  浓度变化梯度程序见表 2:

表 2 淋洗梯度程序

时间/min	OH <sup>-</sup> 浓度/(mmol/L)
0.00	8
12.50	8
14.50	70
34.50	70
41.00	8

7.4.6 淋洗液流速:1.0 mL/min。

7.4.7 进样体积:25  $\mu$ L,可根据测试溶液中被测离子含量进行调整。

#### 7.5 参考离子色谱条件 2(等度色谱条件)

7.5.1 色谱柱:碳酸盐选择性,阴离子交换柱。

7.5.2 柱温箱温度:40  $^{\circ}$ C。

7.5.3 抑制器:自动再生阴离子抑制器,或等效抑制装置。

7.5.4 检测器:电导检测器,检测池温度 35  $^{\circ}$ C。

7.5.5 淋洗液:碳酸盐淋洗液(5.6),等度淋洗。

7.5.6 淋洗液流速:0.7 mL/min。

7.5.7 进样体积:20  $\mu$ L,可根据样品中被测离子含量进行调整。

#### 7.6 测定

##### 7.6.1 标准曲线

分别移取氟化物、氯化物、溴化物、碘化物、亚硝酸盐、硫酸盐标准溶液,按表 1 配制混合离子标准溶液系列,用作标准曲线(必要时标准溶液进样应与所测定试液一样,通过 C18 柱和 Ba 柱处理)。

##### 7.6.2 试液测定

用 1.0 mL 注射器分别吸取空白和试样溶液,在相同工作条件下,依次注入离子色谱仪中,记录色谱图。根据保留时间定性,分别测定空白和样品的峰高( $\mu$ S)或峰面积。典型离子色谱图参见附录 A(梯度色谱条件)和附录 B(等度色谱条件)。

空白溶液除不加试料外按相同步骤进行处理。

试液中待测离子的响应值应在标准线性范围之内。

#### 8 分析结果的表述

氟离子、氯离子、溴离子、碘离子、亚硝酸根离子和硫酸根离子的含量  $w$ ,数值以 mg/kg 表示,按式(1)计算:

$$w = \frac{(\rho - \rho_0) \times V \times f \times 1\,000}{m \times 1\,000} = \frac{(c - c_0) \times V \times f}{m} \quad \dots\dots\dots (1)$$

式中:

$\rho$  ——试液中的氟离子、氯离子、溴离子、碘离子、亚硝酸根离子或硫酸根离子质量浓度,单位为毫克每升(mg/L);

$\rho_0$ ——空白溶液中氟离子、氯离子、溴离子、碘离子、亚硝酸根离子或硫氰酸根离子质量浓度,单位为毫克每升(mg/L);

$V$ ——试样溶液体积,单位为毫升(mL);

$f$ ——试样溶液稀释倍数;

$m$ ——试料质量的数值,单位为克(g)。

计算结果保留三位有效数字。

## 9 精密度

在重复性条件下获得的两次独立测定结果的绝对差值不大于算术平均值的10%。

在再现性条件下获得的两次独立测定结果的绝对差值不大于算术平均值的15%。

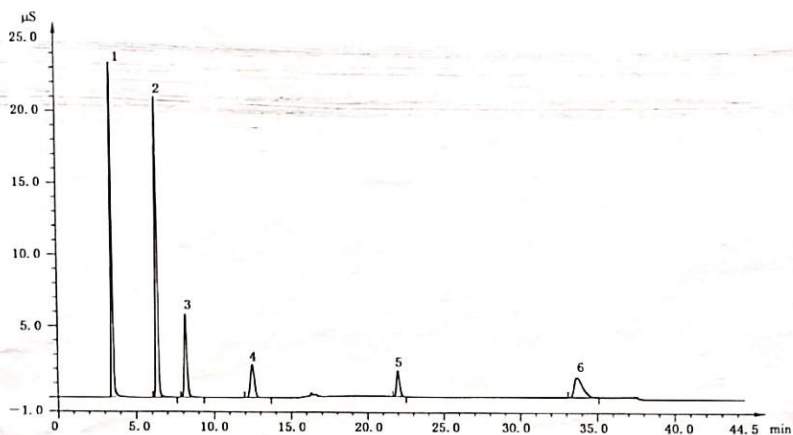


## 附录 A

(资料性附录)

## 典型离子色谱分离图(梯度色谱条件)

典型离子色谱分离图(梯度色谱条件)见图 A.1。



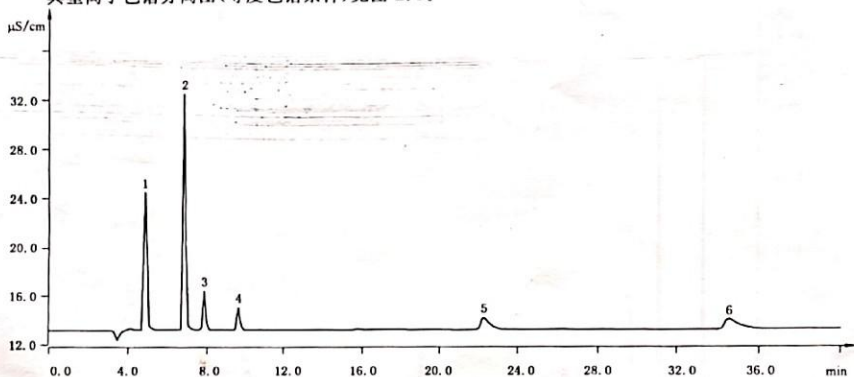
- 1——氟离子(3.500 min);  
 2——氯离子(6.353 min);  
 3——亚硝酸根离子(8.177 min);  
 4——溴离子(12.467 min);  
 5——碘离子(21.983 min);  
 6——硫氰根离子(33.670 min)。

图 A.1 氟离子、氯离子、亚硝酸根离子、溴离子、碘离子和硫氰根离子  
在 Dionex IonPac®AS18 柱上的标准图谱

附录 B  
(资料性附录)

典型离子色谱分离图(等度色谱条件)

典型离子色谱分离图(等度色谱条件)见图 B.1。



- 1—氟离子(4.86 min);  
2—氯离子(6.85 min);  
3—亚硝酸根离子(7.87 min);  
4—溴离子(9.63 min);  
5—碘离子(22.22 min);  
6—硫氰根离子(34.53 min)。

图 B.1 氟离子、氯离子、亚硝酸根离子、溴离子、碘离子和硫氰根离子  
在 Metrosep A Supp5-250 分析柱上的标准图谱



GB/T 29400-2012

版权专有 侵权必究

书号:155066 · 1-46998

定价: 16.00 元