

中华人民共和国行业标准

# 水中无机阴离子的测定

## (离子色谱法)

SL 86—1994

Determination of inorganic anions in water  
(Ion chromatography method)

### 1 总则

#### 1.1 主题内容

本标准规定了用离子色谱法测定水中无机阴离子。

#### 1.2 适用范围

本标准适用于地面水、地下水、饮用水、降水和工业废水中氟离子、氯离子、亚硝酸根、硝酸根、磷酸氢根、硫酸根的测定。方法检测限(MDL)分别为： $F^-$  0.01mg/L、 $Cl^-$  0.02mg/L、 $NO_2^-$  0.013mg/L、 $NO_3^-$  0.009mg/L、 $HPO_4^{2-}$  0.009mg/L、 $SO_4^{2-}$  0.02mg/L。

#### 1.3 干扰及消除

**1.3.1** 与待测阴离子的保留时间相近或峰重叠的物质可引起干扰。高浓度的阴离子能干扰邻近阴离子峰的分辨率,应通过稀释样品或样品加标消除其干扰。

**1.3.2** 将相当于 1mL 淋洗液加到 10mL 样品和标准溶液中,可消除水峰对  $F^-$  和  $Cl^-$  的干扰。

**1.3.3** 弱保留阴离子或不被保留的阴离子,如  $CO_3^{2-}$  和小的有机阴离子干扰  $F^-$  的测定。在  $F^-$  的浓度大于 1.5mg/L 时,这种干扰影响不大。反之,应考虑改用弱淋洗液。

### 2 原理

离子色谱法测定无机阴离子是利用离子交换原理进行分离,由抑制柱扣除淋洗液背景电导,然后利用电导检测器进行测定。根据混合标准溶液中各阴离子出峰的保留时间以及峰高进行定性和定量测定各种阴离子。

### 3 仪器

**3.1** 离子色谱仪:由离子色谱仪及所需附件组成的分析系统,包括注射器、分离柱、压缩空气、检测器。

**3.1.1** 阴离子保护柱:填料与分离柱相同。

**3.1.2** 阴离子分离柱:Dionex AS4A 柱或等效柱。

**3.1.3** 阴离子抑制装置:Dionex 阴离子微膜抑制器或等效抑制柱。

**3.1.4** 检测器:电导池。

**3.2** 记录仪:与离子色谱仪配套的记录仪(或积分仪)。

**3.3** 分析天平:感量 0.0001g。

**3.4** 常用实验设备。

### 4 试剂

**4.1** 纯水:不含待测阴离子的重蒸馏水或去离子水,电导率应小于 0.1mS/m。

水利部 1995-05-01 批准

1995-05-01 实施

**4.2 淋洗液:**1.7mmol/L 碳酸氢钠,1.8mmol/L 碳酸钠。溶解 0.2856g 碳酸氢钠( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ )和 0.3816g 碳酸钠( $\text{NaHCO}_3$ )于纯水中(4.1),并稀释至 2L,装入专用的塑料桶中或按有关仪器说明书配制。淋洗液应经 0.45 $\mu\text{m}$  滤膜过滤后使用。

**4.3 硫酸再生液:**0.0125mol/L。量取 1.4mL 浓硫酸( $\rho=1.84\text{g/mL}$ ),在不断搅拌下慢慢倒入水中,并稀释至 2L,再移至专用的塑料桶中贮存,或按仪器说明书要求配制。

**4.4 标准贮备液:**1000mg/L。标准贮备液可用直接购买的标准溶液或用分析纯试剂制备(预先在 105 $^{\circ}\text{C}$  干燥 2h)。配制方法如下:

**4.4.1 氟离子( $\text{F}^-$ ):**1000mg/L。准确称取 2.2100g 氟化钠( $\text{NaF}$ )溶于纯水中,再移至 1000mL 容量瓶,用水稀释至标线。

**4.4.2 氯离子( $\text{Cl}^-$ ):**1000mg/L。准确称取 1.6485g 氯化钠( $\text{NaCl}$ )溶于纯水中,再移至 1000mL 容量瓶,用水稀释至标线。

**4.4.3 硝酸根( $\text{NO}_3^-$ ):**1000mg/L。准确称取 1.3710g 硝酸钠( $\text{NaNO}_3$ )溶于纯水中,再移至 1000mL 容量瓶,用水稀释至标线。

**4.4.4 亚硝酸根( $\text{NO}_2^-$ ):**1000mg/L。准确称取 1.5000g 亚硝酸钠( $\text{NaNO}_2$ )溶于纯水中,再移至 1000mL 容量瓶,用水稀释至标线。

**4.4.5 磷酸氢根( $\text{HPO}_4^{2-}$ ):**1000mg/L。准确称取 1.3710g 磷酸二氢钾( $\text{KH}_2\text{PO}_4$ )溶于纯水中,再移至 1000mL 容量瓶,用水稀释至标线。

**4.4.6 硫酸根( $\text{SO}_4^{2-}$ ):**1000mg/L。溶解 1.8141g 硫酸钾( $\text{K}_2\text{SO}_4$ )溶于纯水中,再移至 1000mL 容量瓶,用水稀释至标线。

## 5 色谱分析条件

**5.1 分离柱:**见 3.1.2;

**5.2 检测器:**见 3.1.4;

**5.3 淋洗液:**见 4.2;

**5.4 泵流速:**2.0mL/min;

**5.5 进样量:**50 $\mu\text{L}$ 。

## 6 步骤

**6.1 样品预处理:**取一定量水样通过 0.45 $\mu\text{m}$  滤膜过滤,除去水中悬浮颗粒物、微生物体。弃去初始 50~100mL 样品滤液,收集其余的样品滤液并与淋洗贮备液按 100:1 体积比混合,摇匀。

**6.2 校准曲线的绘制:**根据水样中各离子的相对含量,准确量取一定体积的标准贮备液(4.4)到容量瓶中,用逐级稀释法制备 5 个浓度水平的标准溶液和 1 个空白溶液。按前述色谱分析条件开动仪器,待基线稳定后注入标准系列样品,记录各被测离子的峰高或峰面积。根据标准溶液中各离子的浓度和相应的峰高或峰面积绘制校准曲线。

**6.3 样品测定:**取一定体积已处理好的水样(6.1)注入离子色谱系统,以空白校正后的峰高或峰面积记录实验结果。如果峰的响应值超过系统的线性范围,须用适量的纯水稀释样品使其在校准曲线范围内,并重新分析。如果色谱结果未能很好地分离或某一离子的定性是不可靠的,应将适量的标准溶液加入样品并重新分析。

## 7 结果表示

按绘制标准曲线的程序(6.2)测定样品峰响应值,然后从校准曲线上查出与峰响应值相对应的被测离子浓度,再乘以稀释倍数即得水样中待测离子的含量,其计算公式如下:

$$C = H \times F \times D$$

式中： $C$ ——阴离子浓度，mg/L；  
 $H$ ——待测阴离子的峰高或峰面积；  
 $F$ ——标准物浓度与标准物峰高(或峰面积)之比；  
 $D$ ——稀释因子。

## 8 精密度和准确度

5个实验室对含  $F^-$  2.00mg/L、 $Cl^-$  2.00mg/L、 $NO_3^-$  10.00mg/L、 $NO_2^-$  10.00mg/L、 $HPO_4^{2-}$  30.00mg/L 和  $SO_4^{2-}$  20.00mg/L 的标准样品进行验证实验。测得  $F^-$  的相对标准偏差为 1.51%，相对误差为 1.80%； $Cl^-$  的相对标准偏差为 1.67%，相对误差为 1.68%； $NO_3^-$  的相对标准偏差为 1.70%，相对误差为 1.41%； $NO_2^-$  的相对标准偏差为 1.84%，相对误差为 1.30%； $HPO_4^{2-}$  的相对标准偏差为 1.75%，相对误差为 1.65%； $SO_4^{2-}$  的相对标准偏差为 1.48%，相对误差为 0.99%。

对 6 种阴离子含量 0.15~25.0mg/L 的饮用水、地面水和工业废水水样进行测定，相对标准偏差为 0.4%~4.8%，加标回收率为 95%~110%。

## 9 注意事项

9.1 样品中含有大于 0.45 $\mu$ m 的颗粒物及试剂溶液中含有大于 0.2 $\mu$ m 的颗粒物时，必须用微孔滤膜过滤除去，以免颗粒物对仪器流路的堵塞。

9.2 标准溶液贮于聚乙烯塑料瓶中，在 4℃ 保存时，贮备液至少可稳定一个月。标准使用液必须每周配制，亚硝酸根、磷酸氢根的工作标准溶液应现用现配。

9.3 不同型号仪器的色谱条件，可根据仪器说明书自行选定，只要能满足质量控制要求，也可采用其它柱子、色谱条件或检测器。

9.4 要经常校核校准曲线，特别是淋洗液改变或衰减调节时更要校核。一般每测定一系列试样(20 个样品后)应校核一次校准曲线。若任何一个离子的响应值或保留时间改变大于士 10%，应重新作校准曲线。

9.5 在每次进样时，必须用新的样品彻底冲洗进样环路。标准溶液和样品要使用同样大小的样品环。