

## HZ-HJ-SZ-0137

水质—氟、氯、溴等离子、硝酸根、亚硝酸根、磷酸根、硫酸根的测定—离子色谱法（试行）

### 1 范围

本方法可以连续测定饮用水、地面水、地下水、雨水中的  $F^-$ 、 $Cl^-$ 、 $Br^-$ 、 $NO_2^-$ 、 $NO_3^-$ 、 $PO_4^{3-}$  和  $SO_4^{2-}$ 。

方法的测定下限一般为 0.1mg/L。当进样量为 100 $\mu$ L，用 10 $\mu$ S 满刻度电导检测器时， $F^-$  为 0.02mg/L(以下均用 mg/L)； $Cl^-$  0.04； $NO_2^-$  0.05； $NO_3^-$  0.10； $Br^-$  0.15； $PO_4^{3-}$  0.20； $SO_4^{2-}$  0.10。

任何与待测阴离子保留时间相同的物质均干扰测定。待测离子的浓度在同一数量级可以准确定量。淋洗位置相近的离子浓度相差太大，不能准确测定。当  $Br^-$  和  $NO_3^-$  离子彼此间浓度相差 10 倍以上时不能定量。采用适当稀释或加入标准的方法等方法可以达到定量的目的。

高浓度的有机酸对测定有干扰。水能形成负峰或使峰高降低或倾斜，在  $F^-$  和  $Cl^-$  间经常出现，采用淋洗液配制标准和稀释样品可以消除水负峰的干扰。

### 2 原理

本法利用离子交换的原理，连续对多种阴离子进行定性和定量分析。水样注入碳酸盐-碳酸氢盐溶液并流经系列的离子交换树脂，基于待测阴离子对低容量强碱性阴离子树脂(分离柱)的相对亲和力不同而彼此分开。被分离的阴离子，在流经强酸性阳离子树脂(抑制柱)时，被转换为高电导的酸型，碳酸盐-碳酸氢盐则转变成弱电导的碳酸(清除背景电导)。用电导检测器测量被转变为相应酸型的阴离子，与标准进行比较，根据保留时间定性，根据峰高或峰面积定量。

### 3 试剂

实验用水均为电导率小于 0.5 $\mu$ S/cm 的二次去离子水。并经 0.45 $\mu$ m 的微孔滤膜过滤。所用试剂均为优级纯试剂。

#### 3.1 淋洗贮备液

分别称取 25.44g 碳酸钠和 26.04g 碳酸氢钠(均已在 105 $^{\circ}$ C 烘干 2h，干燥器中放冷)，溶解于水中，移入 1000mL 容量瓶中，用水稀释到标线，摇匀。贮存于聚乙烯瓶中、在冰箱中保存。碳酸钠浓度为 0.24mol/L；碳酸氢钠为 0.31mol/L。

#### 3.2 淋洗使用液

取 20.00mL 淋洗贮备液置于 2000mL 容量瓶中，用水稀释到标线，摇匀。此溶液碳酸钠浓度为 0.0024mol/L；碳酸氢钠为 0.0031mol/L。

#### 3.3 氟离子标准贮备液

称 2.2100g 氟化钠(105 $^{\circ}$ C 烘 2h)溶于水，移入 1000mL 容量瓶中，加入 10.00mL 淋洗贮备液，用水稀释到标线。贮于聚乙烯瓶中，置于冰箱。此溶液相当于每毫升含 1.00mg 氟离子。

#### 3.4 氯离子标准贮备液

称 1.6484g 氯化钠(105 $^{\circ}$ C 烘 2h)，溶于水，移入 1000mL 容量瓶中，加入 10.00mL 淋洗贮备液，用水稀释到标线。贮于聚乙烯瓶中，置于冰箱。此溶液每毫升含 1.00mg 氯离子。

#### 3.5 溴离子标准贮备液

称 1.2879g 溴化钠(105 $^{\circ}$ C 烘 2h)溶于水，移入 1000mL 容量瓶中，加入 10.00mL 淋洗贮备液，用水稀释至标线。贮于聚乙烯瓶中，置于冰箱。此溶液相当于每毫升含 1.00mg 溴离子。

#### 3.6 亚硝酸根离子标准贮备液

称 1.4998g 亚硝酸钠(干燥器中干燥 24h)溶于水，移入 1000mL 容量瓶中，加入 10.00mL 淋洗贮备液，用水稀释到标线。贮于聚乙烯瓶中，置于冰箱。此溶液每毫升含 1.00mg 亚硝酸根。

#### 3.7 磷酸根标准贮备液

称 1.495g 磷酸氢二钠(干燥器中干燥 24h)溶于水, 移入 1000mL 容量瓶中, 加入 10.00mL 淋洗贮备液, 用水稀释到标线。配于聚乙烯瓶中, 置于冰箱。此溶液每毫升含 1.00mg 磷酸根。

### 3.8 硝酸根标准贮备液

称 1.3703g 硝酸钠(干燥器中干燥 24h)溶于水移入 1000mL 容量瓶中, 加入 10.00mL 淋洗贮备液, 用水稀释到标线, 贮于聚乙烯瓶中, 置于冰箱。此溶液每毫升含 1.00mg 硝酸根。

### 3.9 硫酸根标准贮备液

称 1.8142g 硫酸钾(105℃烘 2h)溶于水, 移入 1000mL 容量瓶中, 加入 10.00mL 淋洗贮备液, 用水稀释到标线。贮于聚乙烯瓶中, 置于冰箱。此溶液每毫升含 1.00mg 硫酸根。

### 3.10 混合标准使用液

可根据被测样品的范围浓度配制混合标准使用液。如: 取  $F^-$  3.00mL;  $Cl^-$  4.00mL;  $Br^-$  10.0mL;  $NO_2^-$  10.00mL;  $NO_3^-$  30.00mL;  $PO_4^{3-}$  50.00mL;  $SO_4^{2-}$  50.00mL 于 1000mL 容量瓶中, 加入 10.00mL 淋洗贮备液, 用水稀释到标线。 $F^-$ 、 $Cl^-$ 、 $Br^-$ 、 $NO_2^-$ 、 $NO_3^-$ 、 $PO_4^{3-}$ 、 $SO_4^{2-}$  浓度分别为 3mg/L、4mg/L、10mg/L、10mg/L、30mg/L、50mg/L、50mg/L。

### 3.11 再生液

取硫酸 1.39mL 于 2000mL 容量瓶中(瓶中装有少量水), 用水稀释到标线。

## 4 仪器

4.1 离子色谱仪(具分离柱、抑制柱)。

4.2 检测器, 记录仪。

4.3 进样器。

4.4 淋洗液及再生液贮罐。

## 5 试样制备

样品采集后均经 0.45μm 微孔滤膜过滤, 保存于聚乙烯瓶中, 置于冰箱中。使用前将样品和淋洗贮备液按 99+1 体积混合, 以除去负峰干扰。

## 6 操作步骤

仪器操作按仪器的使用说明书进行。

### 6.1 校准曲线

分别取 2.00、5.00、10.00、50.00mL 混合标准溶液于 100mL 容量瓶中, 再分别加 1.00mL 淋洗贮备液, 用水稀释到标线, 摇匀。用测定样品相同的条件进行测定, 绘制校准曲线。

### 6.2 样品测定

6.2.1 色谱条件: 淋洗液流速为 2.5mL/min, 进样量为 100μL, 电导检测器灵敏度, 根据仪器情况选择。

6.2.2 定性分析: 根据各离子的出峰保留时间确定离子种类。其出峰顺序为:  $F^-$ 、 $Cl^-$ 、 $NO_2^-$ 、 $PO_4^{3-}$ 、 $Br^-$ 、 $NO_3^-$ 、 $SO_4^{2-}$ 。

6.2.3 定量分析: 测定未知样的峰高, 从校准曲线查得其浓度。

## 7 精密度和准确度

统一样品含(单位均为 mg/L):  $F^-$  1.00;  $Cl^-$  2.00;  $NO_2^-$  5;  $NO_3^-$  10;  $PO_4^{3-}$  28;  $Br^-$  5.00;  $SO_4^{2-}$  25。15 个实验室的平均值分别是  $F^-$  1.08;  $Cl^-$  1.97;  $NO_2^-$  5.08;  $Br^-$  4.68;  $NO_3^-$  10.0;  $SO_4^{2-}$  25.15;  $PO_4^{3-}$  27.73。室内相对标准偏差为:  $F^-$  3.3%;  $Cl^-$  2.6%;  $NO_2^-$  1.8%;  $NO_3^-$  2.0%;  $Br^-$  2.6%;  $PO_4^{3-}$  0.9%;  $SO_4^{2-}$  2.2%。室间相对标准偏差为:  $F^-$  10.6%;  $Cl^-$  3.8%;  $NO_2^-$  10.2%;  $NO_3^-$  3.6%;  $Br^-$  5.3%;  $PO_4^{3-}$  8.4%;  $SO_4^{2-}$  3.2%。还分析了多种实际水样, 其精密度和准确度均为良好。

注意事项:

- (1) 用淋洗液配制标准溶液和稀释样品, 可除去水的负峰干扰, 使定量更加准确。
- (2) 样品经由 Ø25mm、0.45μm 滤膜过滤, 用以除去样品中颗粒物, 以防沾污柱子。
- (3) 淋洗液经 Ø150mm、0.45μm 微孔滤膜过滤, 滤瓶 5000mL, 这样过滤速度快, 时间短。
- (4) 整个系统不要进气泡, 否则会影响分离效果。
- (5) 其他型号的离子色谱仪可参照本方法自己选择色谱条件。试液中离子浓度更低或更高, 可选择电

导检测器的不同灵敏度档。

(6) 作校准曲线和测定样品应在同一灵敏度下进行。

(7) 因试剂、器皿或者样品的预处理可引入污染干扰测定，因此要特别注意防止污染。

## 8 参考文献

《水和废水监测分析方法》编委会编，水和废水监测分析方法（第三版），pp. 263~266，中国环境科学出版社，北京，1997。