

中华人民共和国国家标准

工业循环冷却水中钠、铵、钾、镁和 钙离子的测定 离子色谱法

GB/T 15454—95

Industrial circulating cooling water—Determination
of sodium, ammonium, potassium, magnesium and
calcium—Ions chromatography

1 主题内容与适用范围

本标准规定了工业循环冷却水中 Na^+ 、 NH_4^+ 、 K^+ 、 Mg^{2+} 和 Ca^{2+} 含量的测定方法。

本标准适用于工业循环冷却水中 Na^+ 含量 1.00~50.0 mg/L、 NH_4^+ 含量 1.00~30.0 mg/L、 K^+ 含量 1.00~50.0 mg/L、 Mg^{2+} 含量 1.00~50.0 mg/L 和 Ca^{2+} 含量 1.00~50.0 mg/L 范围的测定,如果超出此范围,可稀释在此范围内测定。

本标准也适用于地表水、地下水和其他工业用水中 Na^+ 、 NH_4^+ 、 K^+ 、 Mg^{2+} 和 Ca^{2+} 含量的测定。

2 引用标准

GB/T 602 化学试剂 杂质测定用标准溶液的制备

GB/T 6682 分析实验室用水规格和试验方法

3 术语

3.1 洗脱液

用于传送样品通过离子分离柱的离子流动相。

3.2 固定相

色谱柱内不移动的起分离作用的物质。

3.3 分离度

色谱柱分开连续组分的能力。

3.4 色谱图

将经分离柱洗脱的各组分浓度连续地记录,并对流出时间作图,获得色谱流出曲线,即为色谱图。

3.5 峰高

峰的最高点到基线之间的垂直距离。

3.6 保留时间

由进样到各峰高出现之间的时间差称为保留时间。

4 方法提要

离子在固定相和流动相之间有不同的分配系数,当流动相将样品带到分离柱时,由于各种离子对离子交换树脂的相对亲和力不同,样品中的各离子被分离。再流经电导池,由电导检测器检测,并绘出各离子的色谱图,以保留时间定性,以峰面积或峰高定量,测出离子含量。

5 试剂和材料

本标准所用水应符合 GB 6682 中二级水的规格,且经脱气处理。所用试剂在没有注明其他要求时,均指优级纯试剂。

5.1 钠、铵、钾离子测定用试剂和材料:

5.1.1 钠离子标准贮备液: Na^+ 浓度为 1 000 mg/L。

称取经 500~600℃灼烧至恒重的氯化钠(GB/T 1266)2.542 g,溶于水,移入 1 000 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀。贮于聚乙烯瓶中,置于冰箱(4℃)。

5.1.2 铵离子标准贮备液: NH_4^+ 的浓度为 1 000 mg/L。

称取经 105~110℃干燥至恒重的氯化铵(GB/T 658)2.966 g,溶于水,移入 1 000 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀,贮于聚乙烯瓶中,置于冰箱(4℃)。

5.1.3 钾离子标准贮备液: K^+ 的浓度为 1 000 mg/L。

称取经 500~600℃灼烧至恒重的氯化钾(GB/T 646)1.907 g,溶于水,移入 1 000 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀。贮于聚乙烯瓶中,置于冰箱(4℃)。

5.1.4 离子色谱测定用标准贮备液:

取钠离子标准贮备液(5.1.1)2.00 mL、铵离子标准贮备液(5.1.2)4.00 mL、钾离子标准贮备液(5.1.3)4.00 mL 于 100 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀。贮于聚乙烯瓶中,置于冰箱(4℃)。

5.1.5 离子色谱测定用标准工作溶液:

移取离子色谱测定用标准贮备液(5.1.4)10.00 mL,于 50 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀。此溶液中 Na^+ 、 NH_4^+ 、 K^+ 的浓度分别为 4.00 mg/L、8.00 mg/L 和 8.00 mg/L。

5.1.6 钠、铵、钾离子测定用洗脱液和再生液:

按分离柱和抑制柱说明书的要求配制即可。

5.2 钙、镁离子测定用试剂和材料:

5.2.1 镁离子标准贮备液: Mg^{2+} 的浓度为 1 000 mg/L。

称取经 800℃灼烧至恒重的氧化镁(GB/T 9857)1.657 g 于 100 mL 烧杯中,用水润湿,滴加盐酸(GB/T 622)至溶解,再过量 2.5 mL 盐酸,移入 1 000 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀。贮于聚乙烯瓶中,置于冰箱(4℃)。

5.2.2 钙离子标准贮备液: Ca^{2+} 的浓度为 1 000 mg/L。

称取经 105~110℃烘干至恒重的碳酸钙 2.497 g 于 100 mL 烧杯中,用水润湿,滴加盐酸(GB/T 622)至溶解,再过量 2.5 mL 盐酸,移入 1 000 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀。贮于聚乙烯瓶中,置于冰箱(4℃)。

5.2.3 离子色谱测定用标准贮备液:

取镁离子标准贮备液(5.2.1)2.00 mL、钙离子标准贮备液(5.2.2)4.00 mL 于 100 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀。贮于聚乙烯瓶中,置于冰箱(4℃)。

5.2.4 离子色谱测定用标准工作溶液:

移取离子色谱测定用标准贮备液(5.2.3)5.00 mL 于 50 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀。此溶液中 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 的浓度分别为 2.00 mg/L、4.00 mg/L。

5.2.5 镁和钙离子测定用洗脱液和再生液:

按分离柱和抑制柱的要求配制即可。

5.3 中速定性滤纸。

6 仪器和设备

一般实验室用仪器和

- 6.1 离子色谱仪(RSD<3%);
- 6.2 注射器:最小容量 2 mL;
- 6.3 记录仪:响应时间<2 s(或积分仪,微机);
- 6.4 阳离子分离柱和保护柱或阳离子分离柱、保护柱和抑制柱;
- 6.5 电冰箱(-10℃)。

7 色谱条件的选择

按照仪器及色谱柱使用说明书所提供的最佳条件,调整洗脱液流速,电导检测器输出量程,记录仪走纸速度和信号大小毫伏档,待基线稳定后方可进行。

8 试样溶液的制备

现场取水样、经中速定性滤纸(5.3)过滤后,用移液管取此过滤后的水样 20 mL,(取样量可视水中 Na^+ 、 NH_4^+ 、 K^+ 、 Mg^{2+} 和 Ca^{2+} 的含量适当增减),移入预处理柱中,使其流过预处理柱(见附录 A),用 60 mL 去离子水 6 次冲洗预处理柱管和树脂床,水样和洗液一并收入 100 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀。

9 测定

9.1 钠、铵、钾离子含量的测定

开机,用 Na^+ 、 NH_4^+ 、 K^+ 分离柱,待 Na^+ 、 NH_4^+ 、 K^+ 洗脱液(5.1.6)洗至基线稳定后,开始进标准工作溶液(5.1.5),得到标准谱图;再进水样(8),得到谱图。必要时,冲洗分离柱,关机。

9.2 镁、钙离子含量的测定

开机,用 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 分离柱,待 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 洗脱液(5.2.5)洗至基线稳定后,开始进标准工作溶液(5.2.4),得到标准谱图;再进水样(8),得到谱图。必要时,冲洗分离柱,关机。

10 分析结果的表述

以 mg/L 表示的待测离子含量 x 按式(1)计算:

$$x = \frac{L}{L_0} \times c_0 \times \frac{V_0}{V} \quad \dots\dots\dots(1)$$

式中: L ——水样中被测离子峰高,mm;

L_0 ——标准工作溶液中被测离子峰高,mm;

c_0 ——标准工作溶液中被测离子浓度,mg/L;

V ——所取水样体积,mL;

V_0 ——水样被稀释后体积。

或由色谱微处理机按峰面积或峰高直接计算出结果。

注: L/L_0 应在 0.5~2 之间,若 $L/L_0 > 2$ 则将水样(见第 8 章)再稀释后测定,若 $L/L_0 < 0.5$ 则将标准溶液稀释后再测定。

附录 A

预处理柱的填装

(补充件)

由于在冷却水中加入阻垢剂、缓蚀剂和杀菌剂,其中特别是含苯环的有机物对分离柱的树脂永久性吸附,使分离柱的吸附容量降低,以至损坏柱子,所以要在不影响被测离子测定的情况下,将水样进行预处理,以消除其对测定的影响。选用多孔吸附树脂对水样进行预处理。

A1 试剂和溶液

A1.1 盐酸甲醇溶液

将 200 mL 盐酸(GB/T 622)倒入 200 mL 甲醇(GB/T 683)中,混合均匀。

A1.2 盐酸甲醇溶液

将 50 mL 盐酸(GB/T 622)倒入 450 mL 甲醇(GB/T 683)中,混合均匀。

A2 预处理柱的填装

A2.1 树脂前处理

吸附树脂(Y×A05,300 μm)在装柱前经以下步骤处理:丙酮(GB/T 686)浸泡 1 d,抽干,盐酸甲醇溶液(A1.1)浸泡 2~3 h,过滤,甲醇(GB/T 683)洗涤,水洗至无氯离子;

A2.2 装柱

预处理柱管可用一般滴定管改制而成,装柱时先在柱底加一小团聚丙烯纤维,湿法装吸附树脂(Y×A05,300 μm)约 15 cm 高,用去离子水冲洗预处理柱,直至流出液无氯离子为止。预处理柱可以连续处理试样,通常用约一个月后,用盐酸甲醇溶液(A1.2)洗涤,再用去离子水洗至无氯离子又可使用。

附录 B

去离子水脱气

(补充件)

去离子水里通常含有溶解的气体,如果直接配制洗脱液,溶解的气体会造成洗脱液短路,使得洗脱液在冲洗和平衡分离柱的过程中,基线不稳,影响测定正常进行,严重的还会损坏分离柱。所以在配制洗脱液之前,首先要将去离子水脱气。

B1 仪器和设备

B1.1 真空泵;

B1.2 吸滤瓶:2.5 L。

B2 去离子水脱气

将去离子水放入洗净的吸滤瓶内,然后接上真空泵,将吸滤瓶口盖紧,开启真空泵,脱气 10 min,在脱气过程中,轻轻摇动吸滤瓶,以使脱气完全。但要注意,不要使水倒吸入真空泵。

附录 C

钠、铵、钾、镁和钙离子的同时测定

(供具备 Na^+ 、 NH_4^+ 、 K^+ 、 Mg^{2+} 和 Ca^{2+} 同时测定分离柱的单位使用)

(参考件)

C1 试剂和材料

C1.1 离子色谱测定用标准贮备液

移取钠离子标准贮备液(5.1.1)4.00 mL、铵离子标准贮备液(5.1.2)10.00 mL、钾离子标准贮备液(5.1.3)10.00 mL、镁离子标准贮备液(5.2.1)5.00 mL、钙离子标准贮备液(5.2.2)10.00 mL 于 100 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀。贮于聚乙烯瓶中,置于冰箱(4℃)。

C1.2 离子色谱测定用标准工作溶液

移取离子色谱测定用标准贮备液(C1.1)10.00 mL 于 100 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀。此溶液中 Na^+ 、 NH_4^+ 、 K^+ 、 Mg^{2+} 和 Ca^{2+} 的浓度分别为 4.00 mg/L、10.00 mg/L、10.00 mg/L、5.00 mg/L 和 10.00 mg/L。

C1.3 洗脱液,再生液

按分离柱、抑制柱使用说明书的要求配制即可。

C2 仪器和设备

一般实验室用仪器和

C2.1 离子色谱仪(RSD<3%);

C2.2 注射器:最小容量 1 mL;

C2.3 记录仪:响应时间<2 s,(或积分仪,微机);

C2.4 Na^+ 、 NH_4^+ 、 K^+ 、 Mg^{2+} 和 Ca^{2+} 一次性测定的高效阳离子分离柱、抑制柱和保护柱。

C3 色谱条件的选择

按照仪器及色谱柱使用说明书所提供的最佳条件,调整洗脱液流速,电导检测器输出量程,记录仪走纸速度和信号大小毫伏档,待基线稳定后方可进样。

C4 试样溶液的制备

同本标准第 8 章。

C5 钠、铵、钾、镁和钙离子的同时测定

开机,用洗脱液(C1.3)平衡分离柱(C2.4),待基线稳定后,开始进标准工作溶液(C1.2),得到标准谱图;再进水样(C4),得到谱图。必要时,冲洗分离柱,关机。

C6 分析结果的表述

同本标准第 10 章。

附加说明:

本标准由中华人民共和国化学工业部提出。

本标准由化学工业部天津化工研究院归口。

本标准由化学工业部天津化工研究院和北京矿产地质研究所负责起草。

本标准主要起草人邵维仁、蒋仁依、张彦莉、王克娟、朱传俊。

本标准参照采用美国环境保护局发展及研究中心、环境监控实验室《方法 300.7—化学抑制离子色谱法测定降水中溶解的钠、铵、钾、镁、钙》。