

中华人民共和国国家标准

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

GB/T 14642—93

Industrial circulating cooling water and boiler water—Determination of fluoride, chloride, phosphate, nitrite, nitrate and sulfate—Ion chromatography

1 主题内容与适用范围

本标准规定了工业循环冷却水及锅炉水中氟(F^-)、氯(Cl^-)、磷酸根(PO_4^{3-})、亚硝酸根(NO_2^-)、硝酸根(NO_3^-)、硫酸根(SO_4^{2-})等离子的测定方法。

本标准适用于工业循环冷却水及锅炉水中氟含量 0.10~100.0mg/L;氯含量 0.10~500.0mg/L;磷酸根含量 0.10~50.0mg/L;亚硝酸根含量 1.0~50.0mg/L;硝酸根含量 3.0~100.0mg/L;硫酸根含量 5.0~500.0mg/L 范围的测定。

2 引用标准

GB 602 化学试剂 杂质测定用标准溶液的制备

GB 6682 分析实验室用水规格和试验方法

3 术语

3.1 洗脱液 用于传送样品通过交换柱的离子流动相。

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 指在特定的实验条件下,一个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 是指峰的最高点到基线之间的垂直距离。

3.6 保留时间 由进样到各色谱峰极大点之间的时间称为保留时间。

4 方法原理

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,继而进入抑制器。抑制器的作用主要是降低洗脱液的本底电导,增加被测离子的电导响应值和除去样品中的阳离子,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,峰高或峰面积定量,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 氟离子标准贮备液:含 F⁻ 1.00mg/mL。称取氟化钠(GB 1264)2.210g,溶于水,移入 1 000mL 容量瓶,用水稀释至刻度,摇匀。贮于聚乙烯瓶中,置于冰箱(4℃)。

5.1.1 氟离子标准溶液:含 F⁻ 0.10mg/mL。移取氟离子标准贮备液(5.1)10.00mL,于 100mL 容量瓶,用水稀释至刻度,摇匀。贮于聚乙烯瓶中,此溶液现用现配。

5.2 氯离子标准贮备液:含 Cl⁻ 1.00mg/mL。称取于 500~600℃灼烧至恒重的氯化钠(GB 1266)1.648g,溶于水,移入 1 000mL 容量瓶,用水稀释至刻度,摇匀。贮于聚乙烯瓶中,置于冰箱(4℃)。

5.2.1 氯离子标准溶液 Cl⁻:0.10mg/mL

移取氯离子标准贮备液(5.2)10.00mL,于 100mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀。贮于聚乙烯瓶中,此溶液现用现配。

5.3 磷酸根离子标准贮备液:含 PO₄³⁻ 1.00mg/mL。称取 1.433g 预先在 100~105℃干燥并恒重过的磷酸二氢钾(GB 1274),溶于水,移入 1 000mL 容量瓶,用水稀释至刻度,摇匀。贮于聚乙烯瓶中,置于冰箱(4℃)中。

5.4 亚硝酸根离子标准贮备液:含 NO₂⁻ 1.00mg/mL。称取 1.500 0g 亚硝酸钠(GB 633),溶于水,移入 1 000mL 容量瓶,用水稀释至刻度,摇匀。贮于聚乙烯瓶中,置于冰箱(4℃)中。

5.5 硝酸根离子标准贮备液:含 NO₃⁻ 1.00mg/mL。称取 1.371g 硝酸钠(GB 636),溶于水,移入 1 000mL 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℃)中。

5.6 硫酸根离子标准贮备液:含 SO₄²⁻ 1.00mg/mL。称取 1.479g 无水硫酸钠(GB 9853),溶于水,移入 1 000mL 容量瓶,用水稀释至刻度,摇匀。贮于聚乙烯瓶中,置于冰箱(4℃)。

5.7 离子色谱测定用标准工作溶液:F⁻、Cl⁻、PO₄³⁻、NO₂⁻、NO₃⁻、SO₄²⁻ 含量分别为 2.0、3.0、15.0、5.0、10.0、20.0mg/L。分别移取氟离子标准溶液(5.1.1)10.00mL,氯离子标准溶液(5.2.1)15.00mL,磷酸根离子标准贮备液(5.3)7.50mL,亚硝酸根离子标准贮备液(5.4)2.50mL,硝酸根离子标准贮备液(5.5)5.00mL,硫酸根离子标准贮备液 10.00mL 于 500mL 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℃)。

5.8 碳酸钠洗脱贮备液: $c(\text{Na}_2\text{CO}_3)=0.240\text{mol/L}$

称取 25.44g 碳酸钠(GB 639),溶于水,移入 1 000mL 容量瓶,用水稀释至刻度,摇匀。

5.9 碳酸氢钠洗脱贮备液: $c(\text{NaHCO}_3)=0.300\text{mol/L}$ 。称取 25.20g 碳酸氢钠(GB 640),溶于水,移入 1 000mL 容量瓶,用水稀释至刻度,摇匀。

5.10 阴离子洗脱液

各移取碳酸钠洗脱贮备液(5.8),碳酸氢钠洗脱贮备液(5.9)10.00mL,(或按分离柱要求的洗脱液浓度移取)于 1 000mL 容量瓶中,用脱气水(附录 B)稀释至刻度,摇匀。

5.11 硫酸(GB 625)溶液:1+4。

5.12 硫酸(GB 625)溶液:1+35。

5.13 过硫酸钾(GB 641)溶液:40g/L。称取 20g 过硫酸钾,精确至 0.5g,溶于 500mL 水中,摇匀,贮存于棕色瓶中(保存期为一个月)。

5.14 中速滤纸(定量)。

6 仪器和设备

离子色谱仪和一般实验室用仪器。

6.1 离子色谱仪:

- 6.1.1 精密度要求: $CV\% < 3$ 。
- 6.2 注射器: 最小容量 2mL。
- 6.3 记录仪: 响应时间 $< 2s$ (或积分仪、微机)。
- 6.4 分离柱和抑制器。
- 6.5 电冰箱 ($-10^{\circ}C$)。

7 工作条件的选择

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。

8 试样溶液的制备

8.1 氟、氯、磷酸根、硝酸根、硫酸根测定试液的制备

现场取水样, 经中速定量滤纸 (5.14) 过滤, 然后用移液管取此过滤后的水样 20mL (V), 放入预处理柱中, 使其流过预处理柱 (见附录 A), 用 60mL 去离子水分 6 次冲洗预处理柱管和树脂床, 水样和洗液一并收入 100mL (V_0) 容量瓶中, 稀释至刻度, 摇匀。

8.2 总无机磷酸盐测定试液的制备

现场取水样, 经中速定量滤纸 (5.14) 过滤, 然后用移液管取此过滤后的水样 20mL (V) 于 100mL 锥形瓶中, 加硫酸溶液 (5.11) 0.50mL, 调整溶液体积至 25mL 左右, 于沸水浴中煮半小时, 取出, 冷至室温, 然后定量移入预处理柱内 (见附录 [A]), 使其流过预处理柱, 用 60mL 去离子水分 6 次冲洗预处理柱管和树脂床, 水样和洗液一并收入 200mL (V_0) 容量瓶中, 稀释至刻度, 摇匀。

8.3 总磷含量测定试液的制备

取现场水样 10.00mL 于 100mL 锥形瓶中, 加 1.00mL 过硫酸钾溶液 (5.13), 1.00mL 硫酸溶液 (5.12), 加水至 30mL 左右, 于可调电炉上加热煮沸至近干, 出现微晶。取下冷却, 加水溶解, 全部移入 100mL 容量瓶中, 用水稀释至刻度, 摇匀。

8.4 亚硝酸根测定试液的制备

现场取水样, 经中速定量滤纸 (5.14) 过滤后, 按附录 C 的步骤对水样进行处理, 以下步骤与 8.1 相同。

9 测定

开机, 用洗脱液洗至基线稳定后, 开始进标准工作溶液 (5.7) 得到标准谱图。再分别进水样 (8.1、8.2、8.3、8.4), 得到谱图。测量峰高, 按下式计算出各离子含量, 或由积分仪, 计算机直接测出结果。必要时, 对分离柱进行清洗。

10 分析结果的表述

以 mg/L 表示的被测离子含量 X_x 按下式计算:

$$X_x = \frac{L}{L_0} \cdot \rho_0 \cdot \frac{V_0}{V}$$

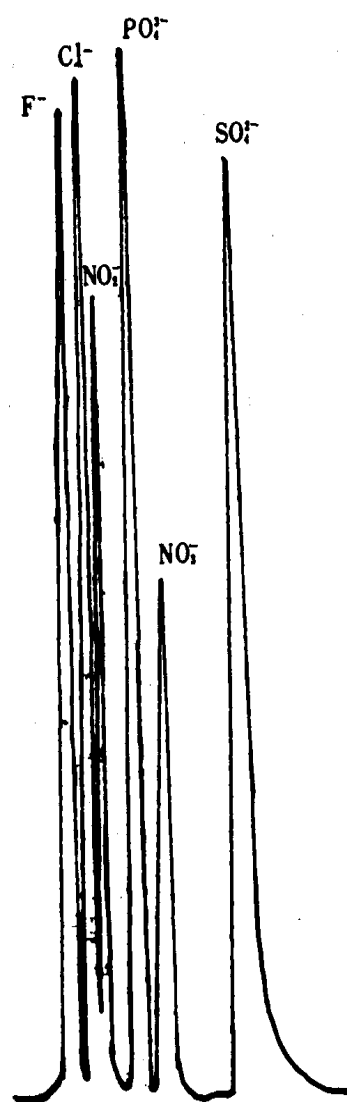
式中: L ——水样中被测离子峰高, mm;

L_0 ——标准工作溶液中被测离子峰高, mm;

ρ_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 ——试液总体积, mL。



离子色谱标准谱图

附录 A

预处理柱的填装

(补充件)

由于在冷却水中加入大量阻垢、缓蚀和杀菌剂,这些有机物,特别是含苯环的有机物对分离柱的树脂永久性地吸附,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。选用硅胶中性微孔吸附树脂和强酸型阳离子交换树脂对水样进行预处理。

A1 试剂和溶液

A1.1 甲醇(GB 683)盐酸(GB 622)溶液:1+1

A1.2 甲醇(GB 683)盐酸(GB 622)溶液:9+1

A1.3 盐酸(GB 622)溶液:1+7

A2 预处理柱的填装

A2.1 树脂前处理

对吸附树脂在装柱前经以下步骤处理:丙酮(GB 686)浸泡1天→抽干→甲醇盐酸溶液(A1.1)浸泡2~3h→过滤→甲醇(GB 683)洗涤→水洗至无氯离子。

阳离子交换树脂在装柱前经下述步骤处理:甲醇(GB 683)浸泡过夜→过滤→盐酸溶液(A1.3)浸泡4~5h→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,然后装阳离子交换树脂约10cm高,再装吸附树脂约4cm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,用甲醇盐酸溶液(A1.2)洗涤,再用去离子水洗净后又可使用。

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:25L。

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10min。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

R-Ag⁺柱的填装

(补充件)

在离子色谱法中,大量氯离子的存在严重干扰亚硝酸根的测定,所以预先分离大量的氯离子是必要的。本标准应用 R-Ag⁺柱对水样进行预处理,以消除氯离子的影响。

C1 试剂和溶液

C1.1 硝酸(GB 626)溶液:1+1。

C1.2 硝酸银(GB 670)溶液:4%。

C2 R-Ag⁺柱的填装

C2.1 树脂前处理

将 50~100 目 001×7 强酸型阳离子交换树脂用硝酸溶液(C1.1)酸化成 H⁺型。

C2.2 装柱

预处理柱可用内径为 1cm 的滴定管改制而成。装柱时,先在柱下端加一小团聚丙烯纤维,然后装 001×7 强酸型阳离子交换树脂约 8cm 高,用去离子水洗至中性,加入硝酸银溶液(C1.2),以流速约 0.5mL/min 的速度洗至有 Ag⁺流出(稀盐酸检查),再以同样速度用去离子水洗 20 次以上,至流出液无 Ag⁺流出(稀盐酸检查)。制备好的银树脂一般使用一次后就应弃去。

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共同负责起草。

本标准主要起草人邵维仁、蒋仁依、张彦莉、王克娟。

本标准参照采用美国试验与材料学会标准 ASTM D 4327《离子色谱法测定水中阴离子的标准方法》。