



# 中华人民共和国国家标准

GB/T 31197—XXXX

代替 GB/T 31197—2014

## 无机化工产品 杂质离子的测定 离子色谱法

Inorganic chemicals for industrial use—Determination of impurity ions—Ion chromatography method

（征求意见稿）

在提交反馈意见时，请将您知道的相关专利连同支持性文件一并附上

XXXX—XX—XX 发布

XXXX—XX—XX 实施

国家市场监督管理总局 发布  
国家标准化管理委员会

## 前 言

本文件按照 GB/T 1.1—2020《标准化工作导则 第1部分：标准化文件的结构和起草规则》的规定起草。

本文件代替GB/T 31197—2014《无机化工产品 杂质阴离子的测定 离子色谱法》，与GB/T 31197—2014相比，除结构调整和编辑性改动外，主要技术变化如下：

- a) 更改了标准名称修改为“无机化工产品 杂质离子的测定 离子色谱法”（见封面，2014年版的封面）；
- b) 更改了范围（见第1章，2014年版的第1章）；
- c) 更改了离子色谱法定义（见3.1，2014年版的3.1）；
- d) 更改了原理（见第4章，2014年版的第4章）；
- e) 增加了淋洗液、抑制再生液、柱后衍生试剂和微孔滤膜（见5.4、5.5、5.6和5.7）；
- f) 更改了储液罐的性能要求（见6.2.1.1，2014年版的6.2.1.1）；
- g) 更改了梯度泵和进样系统的内容（见6.2.1.3.2和6.2.2，2014年版的6.2.1.3.2和6.2.2）；
- h) 增加了检测系统的检测器种类（见6.2.5）；
- i) 更改了固定相（见6.3.2，2014年版的6.4.2）；
- j) 更改了试验步骤的部分内容（见第7章，2014年版的7.3）；
- k) 更改了定量方法的部分内容（见第9章和附录J，2014年版的第9章）；
- l) 增加了准确度、精密度、线性和方法定量限（见12.4、12.5、12.6和12.8）；
- m) 增加了附录A中阳离子标准溶液（见附录A）；
- n) 更改了常用淋洗液的部分内容（见附录B，2014年版的附录F）；
- o) 更改了抑制器的种类和工作原理的部分内容（见附录E，2014年版的附录D）；
- p) 更改了常用检测器的检测原理及应用范围的部分内容（见附录F，2014年版的附录E）；
- q) 更改了无机类样品和试样溶液常用的处理方法的部分内容（见附录G，2014年版的附录G）；
- r) 更改了离子色谱法测定条件实例的部分内容（见附录H，2014年版的附录H）。

本标准由中国石油和化学工业联合会提出。

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专利的责任。

本标准由全国化学标准化技术委员会（SAC/TC63）归口。

本标准起草单位：。

本标准主要起草人：。

本标准所代替标准的历次版本发布情况为：

——2014年首次发布，本次为第一次修订。

# 无机化工产品 杂质离子的测定

## 离子色谱法

### 1 范围

本文件规定了离子色谱法测定无机化工产品中杂质离子的原理、试剂或材料、仪器、试验步骤、定性分析、定量分析、分析结果的表示、分析结果的评价、仪器的安装等。

本文件适用于离子色谱法对无机化工产品中杂质阴离子（包括  $F^-$ 、 $Cl^-$ 、 $Br^-$ 、 $I^-$ 、 $CN^-$ 、 $CO_3^{2-}$ 、 $NO_2^-$ 、 $NO_3^-$ 、 $PO_4^{3-}$ 、 $SO_4^{2-}$ 、 $BrO_3^-$ 、 $ClO_4^-$ 、 $ClO_3^-$ 、 $ClO_2^-$ 、 $S^{2-}$ 、 $N_3^-$ 、 $SCN^-$ 、 $AsO_3^{3-}$  等无机阴离子，以及  $COOH^-$ 、 $CH_3COOH^-$  等小分子有机酸）和杂质阳离子（ $Li^+$ 、 $Na^+$ 、 $NH_4^+$ 、 $K^+$ 、 $Ca^{2+}$ 、 $Mg^{2+}$ 、 $Cu^{2+}$ 、 $Zn^{2+}$ 、 $Fe^{2+}$ 、 $Fe^{3+}$ 、 $Si^{2+}$ 、 $Ba^{2+}$ 、有机胺等）进行定量检测。

### 2 规范性引用文件

下列文件中的内容通过文中的规范性引用而构成本文件必不可少的条款。其中，注日期的引用文件，仅该日期对应的版本适用于本文件；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 601 化学试剂 标准滴定溶液的制备
- GB/T 603 化学试剂 试验方法中所用制剂及制品的制备
- GB/T 34672 化学试剂 离子色谱法测定通则

### 3 术语和定义

GB/T 34672 界定的以及下列术语和定义适用于本文件。

#### 3.1

**离子色谱法** ion chromatography

在以淋洗液为流动相，以离子交换树脂为固定相的离子分离柱内，使试样中的各种离子相互分离，然后经检测器进行测量的一种液相色谱方法。

注：电导检测器、安培检测器、紫外-可见光检测器、质谱仪、电感耦合等离子体质谱法（ICP-MS）、荧光检测器等。

### 4 原理

样品制备成试样溶液，进入离子色谱仪的离子交换色谱柱，经淋洗液洗脱，被测离子根据其在色谱柱上的保留特性不同实现分离，最终被淋洗液带到检测器中形成高斯分布型色谱峰。以保留时间定性，以峰面积（或峰高等）定量。

### 5 试剂或材料

## 5.1 一般规定

5.1.1 试验中所用标准滴定溶液、试剂及制品，在没有注明其他要求时，均按 GB/T 601、GB/T 603 的规定制备。

5.1.2 本文件所用杂质标准溶液、淋洗液、再生液及衍生化试剂均用优级纯试剂配制。处理样品所用的试剂应为优级纯。

5.1.3 杂质标准溶液应储存于聚乙烯或聚四氟乙烯（PTFE）材质的容器中。

5.1.4 杂质标准溶液应存放于阴凉干燥处，密封贮存的保存期一般为 6 个月，当出现浑浊、沉淀或颜色有变化时应重新制备。

5.1.5 氰化物标准溶液、亚硝酸盐离子标准溶液、碳酸盐离子标准溶液、氯酸盐标准溶液和亚氯酸盐标准储备溶液应现用现配。

5.1.6 稀释的杂质标准溶液应现用现配。

5.1.7 混合稀释标准溶液应现用现配，制备时应注意不要将混合后产生沉淀或浑浊的溶液相互混合。

## 5.2 水

电导率（25℃）不大于 0.005 5 mS/m（相当于电阻率不小于 18.2 MΩ·cm）的去离子水。

## 5.3 杂质标准溶液

使用有证杂质标准溶液，或按附录A配制杂质离子标准溶液。

## 5.4 淋洗液

### 5.4.1 淋洗液基本要求

选择淋洗液的基本要求如下：

- a) 对分离柱的固定相应为惰性；
- b) 适合于分离被测离子组分；
- c) 适合于检测器检测；
- d) 使用抑制器和衍生装置时，可以充分满足其性能要求；
- e) 可保持长时间的化学稳定。

### 5.4.2 淋洗液的制备

淋洗液制备后应进行脱气，或使用预先脱气的水进行制备。淋洗液应储存于阴凉处，避免细菌或藻类的繁殖。常用淋洗液见附录 B。

## 5.5 抑制再生液

当连续使用抑制装置后，需使用抑制再生液对其进行再生处理，常用的抑制再生液有硫酸、氢氧化钾或氢氧化钠、四丁基氢氧化铵、氯化锂等。根据待测样品的性质，所用淋洗液、抑制器类型及抑制器使用方法，可选择自循环再生抑制器模式、外加水模式或再生液模式进行再生处理。

5.6 柱后衍生试剂

常用柱后衍生试剂包括金属衍生试剂、铬酸根衍生试剂和溴酸盐衍生试剂。根据被测离子性质，选用合适的试剂进行柱后衍生反应。

5.7 微孔滤膜

0.22 μm或0.45 μm微孔滤膜。

6 仪器

6.1 离子色谱仪组成

离子色谱仪通常包括输液系统、进样系统、分离系统、抑制或衍生系统、检测系统、数据处理及控制系统、废液收集槽，还可以包括梯度淋洗液发生装置，气泡消除器（如真空脱气装置）等附属装置。标准离子色谱仪组成示意图 1。

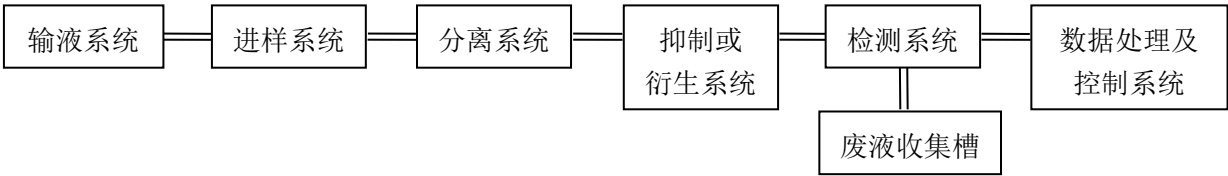


图 1 离子色谱仪组成示意

6.2 各部分的构成

6.2.1 输液系统

6.2.1.1 储液罐

储液罐应耐淋洗液腐蚀并不污染淋洗液，一般可采用的材质为高密度聚乙烯（HDPE）、聚四氟乙烯（PTFE）、硼硅玻璃等。

6.2.1.2 脱气装置

用于连续去除溶解在淋洗液中的空气，提供稳定的流量和基线。常用的脱气方法见附录C。

6.2.1.3 输液泵

6.2.1.3.1 恒流泵

恒流泵可将淋洗液均匀地输送到分离系统。恒流泵应具备的性能要求：

- a) 流速均匀且精度高；
- b) 具有足够的输液压力；
- c) 脉动流速小；
- d) 可调节流量；
- e) 接触液体的连接部件应耐淋洗液腐蚀并不污染淋洗液；
- f) 易于更换淋洗液；

g) 淋洗液发生装置可具有梯度淋洗功能。

#### 6.2.1.3.2 梯度泵

包括使用两种或两种以上淋洗液并随时间改变淋洗液成分的控制部分和使混合溶液均匀的混合器。可以是在恒流泵之前配有混合器的低压梯度装置，或是在恒流泵之后有多个进料泵和混合器的高压梯度装置，装置应可设置范围较宽的混合比。

#### 6.2.2 进样系统

采用下列任何一种方式将定量体积的试样溶液导入仪器，可配备自动进样器将多个试样溶液依次自动导入。

- a) 定量环进样：将待测试样溶液填充到试样溶液流路中，再通过六通阀等切换将定量环内的试样溶液导入分离系统流路，可采用满量导入方式或部分量导入方式。
- b) 浓缩注进样：将试样溶液导入浓缩柱，再通过六通阀等切换将浓缩柱中富集的离子导入分离系统流路。

进样器系统工作原理应符合附录 D 的要求。

#### 6.2.3 分离系统

##### 6.2.3.1 管柱

管柱包括保护柱和分离柱（见 6.3.1），保护柱置于分离柱之前，可防止样品中的污染物直接进入分离柱。分离柱中装填符合 6.3.2 规定的固定相，用于分离相应杂质离子。

注：可根据使用的要求考虑是否设置保护柱。

##### 6.2.3.2 柱温箱

柱温箱具有可容纳管柱、抑制系统和检测器的容积，并具有温度控制设备，可保持稳定的温度。

#### 6.2.4 抑制或衍生系统

抑制装置一般设置在分离柱和检测器之间，在使用电导率检测器时，可通过在检测器前增加抑制装置对流出液进行前处理，使检测时获得更高的灵敏度。抑制器的种类和工作原理见附录 E。

注：使用抑制器可以降低淋洗液的背景电导，增加被测离子的电导值，改善信噪比，消除反离子峰对弱保留离子的影响。

衍生化装置一般设置在分离柱和检测器之间，用于混合衍生试剂溶液、pH 调整溶液等。在分离柱流出液中混合衍生化试剂，进入柱后反应器进行充分反应，生成带有吸光基团的衍生物后进入检测器，必要时可对柱后反应器进行加热。

注：加热可促使待测离子与衍生化试剂发生化学反应，便于检测器测量。

#### 6.2.5 检测系统

离子色谱常用的检测器为电导检测器、安培检测器、紫外-可见光检测器，也可链接质谱仪、电感耦合等离子体质谱法（ICP-MS）、荧光检测器等。检测器由不被淋洗液和试样溶液腐蚀的材质构

成。检测器应具备较高的灵敏度、较宽的定量检测限范围、较好的选择性和重现性。杂质待测离子测定中常用检测器的检测原理及应用范围见附录 F。

6.2.6 数据处理及控制系统

色谱工作站一般应包括数据处理和仪器控制两方面功能。数据处理系统用于记录或显示色谱图、保留时间、峰面积、峰高、对称因子、分离度等色谱参数，同时具有多谱图比较、色谱图缩略显示和基线扣除等功能。仪器控制系统用于设定仪器操作参数，控制仪器系统，实现测试、分析同步进行。

6.3 分离柱和固定相

6.3.1 分离柱

分离柱通常由惰性合成树脂或不锈钢等金属材质制成，内部装填固定相。

6.3.2 固定相

使用离子交换树脂作为分离柱固定相，常用离子交换树脂固定相见表1所示。离子组分的分离主要通过离子交换、离子排斥和离子对3种分离方法，可单独作用或联合作用进行离子分离。固定相的基材、官能团、孔径等会影响离子选择性，可根据待测样品特性选用合适固定相的色谱柱。

表1 常用离子交换树脂固定相

分离方法	固定相官能团	分离杂质离子种类
阳离子交换	-SO <sub>3</sub> <sup>-</sup> -COO <sup>-</sup> -PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> （磷酸）	Li <sup>+</sup> 、Na <sup>+</sup> 、NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> 、K <sup>+</sup> 、Ca <sup>2+</sup> 、Mg <sup>2+</sup> 、Cu <sup>2+</sup> 、Zn <sup>2+</sup> 、Fe <sup>2+</sup> 、Fe <sup>3+</sup> 、Si <sup>+</sup> 、Ba <sup>2+</sup> 、有机胺等
阴离子交换	-N <sup>+</sup> R <sub>3</sub>	F <sup>-</sup> 、Cl <sup>-</sup> 、NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> 、Br <sup>-</sup> 、NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> 、SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> 、PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> 、I <sup>-</sup> 、S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>2-</sup> 、SCN <sup>-</sup> 、CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> 、BrO <sub>3</sub> <sup>-</sup> 、ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup> 、ClO <sub>3</sub> <sup>-</sup> 、ClO <sub>2</sub> <sup>-</sup> 、N <sub>3</sub> <sup>-</sup> 、有机弱酸类等
离子排斥	-SO <sub>3</sub> H	CN <sup>-</sup> 、NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> 、PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> 、硅酸、有机弱酸类、硅酸、亚砷酸、砷酸、碳酸、醇类、硼酸等
	-COOH	F <sup>-</sup> 、Cl <sup>-</sup> 、SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> 、I <sup>-</sup> 、NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> 、PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> 、有机弱酸类、硅酸、碳酸、硫化物、醇类、硼酸等
离子对	ODS <sup>a</sup> 等	I <sup>-</sup> 、SCN <sup>-</sup> 、H <sup>+</sup> 、OH <sup>-</sup> 、HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> 、F <sup>-</sup> 、Cl <sup>-</sup> 、NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> 、Br <sup>-</sup> 、NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> 、SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> 、ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup> 、Na <sup>+</sup> 、NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> 、K <sup>+</sup> 、Ca <sup>2+</sup> 、Mg <sup>2+</sup> 、Ba <sup>2+</sup> 、有机弱酸类等
<sup>a</sup> 官能团可以是分子量大的脂肪酸、阴阳离子表面活性剂、金属络合物等，如十八烷基甲硅烷基修饰的硅烷基（ODS）。		

7 试验步骤

7.1 测定用试样溶液的制备及处理

7.1.1 测定用无机试样应先制备为试样溶液，试样溶液在进入离子色谱仪之前一般应进行净化处理。常用的无机样品和试样溶液的前处理方法见附录 G。

注：净化处理的目的是从复杂基体中选择性地富集痕量被测离子或选择性地去除基体干扰。

7.1.2 为了获得良好的精密度，应注意试样溶液的制备方法和保存。当不能立即进行测量时，适宜的保存条件为 0℃~10℃的阴暗处，应避免试样溶液结冰，并尽快进行测量。

7.1.3 盛装试样溶液的容器应不吸附试样溶液或不含有可溶解于试样溶液的成分，并应具有高密闭性和耐用性。材质一般应为高密度聚乙烯、聚四氟乙烯或聚丙烯等树脂类。

7.1.4 用于测定的试样溶液应可溶解于淋洗液，并不与淋洗液发生化学反应。

7.1.5 可将试样溶液进行稀释和浓缩，使待测各种离子成分达到分析所要求的适当浓度。

7.1.6 可在试样溶液中添加标准溶液作为认定准确度的测定方法。添加时应预先确认不会因添加成分而使试样溶液生成沉淀物，或产生形成其他化合物的化学反应。

## 7.2 分析条件的设定

根据产品标准或分析方法标准的条件，在测定时按下述项目做出适当的选择：

- a) 淋洗液的种类及流速（或梯度淋洗条件）；
- b) 试样溶液进样量；
- c) 管柱种类；
- d) 管柱温度；
- e) 抑制器类型和设定条件；
- f) 检测器类型和设定条件；
- g) 抑制法或柱后衍生化法的条件；
- h) 定量方法。

离子色谱法测定条件实例见附录 H。

## 7.3 系统运转时基线稳定度与噪音水平的确认

按7.2所列的条件设定并运转系统，以确认基线的变动是否会影响测定。基线稳定度是以漂移的大小来表示的，噪音水平是以基线稳定状态来确认的，具体方法见第12章的规定。

## 7.4 标准溶液的导入

使用注射器或自动进样器从进样系统导入稀释的标准溶液或混合稀释标准溶液。

## 7.5 工作曲线的绘制

以不少于5个系列标准溶液中所含被测离子的质量浓度为横坐标，峰面积（或峰高等）为纵坐标，绘制工作曲线。

## 7.6 测定用试样溶液的导入

使用注射器或自动进样器从进样系统导入试样溶液。试样溶液中待测物质浓度应在工作曲线的线性范围内。

## 7.7 色谱图的记录



7.7.1 使用数据处理设备时，应根据实际情况设置与数据输入有关的参数数值，包括采样周期、时间常数、峰值检测参数。色谱图的记录事项见附录 I。

7.7.2 使用数据处理系统时应注意不要输入过大，并注意输出的饱和情况。

7.7.3 使用记录器时应在导入试样溶液的同时记录导入的时间。

## 7.8 分析后仪器的检查

样品分析结束后应检查仪器系统基线漂移、基线噪声及整机灵敏度是否发生变化，样品中被测组分的量是否在定量分析的线性范围内。分析结束后应按仪器说明书的要求依次进行关机操作。

## 8 定性分析

定性分析是使用稀释标准溶液或混合稀释标准溶液与试样溶液在同一条件下进行测定，通过比较标准溶液与试样溶液（或加标试样溶液）中未知成分的保留时间来确定未知成分的组成。一个峰不限于对应一个组分，因此可通过更换管柱种类或淋洗液等改变分离条件来进行定性测定。

## 9 定量分析

### 9.1 定量方法

使用数据处理系统，从所得到的色谱图上测量峰面积（或峰高），利用外标法、内标法、标准加入法进行组分含量的测定。外标法、内标法和标准加入法 3 种定量方法符合附录 J 的规定。

### 9.2 定量依据

通过测量峰面积或峰高作为离子色谱法的定量依据，测量方法符合附录 J 的规定。

## 10 分析结果的表示

结果一般以质量浓度（mg/mL、mg/L、μg/L 等）、摩尔浓度（mol/L）或质量分数（mg/kg、μg/kg 等）表示。

## 11 分析结果的评价

### 11.1 仪器性能定期性检查

#### 11.1.1 基线稳定度

按 7.2 所列的条件设定仪器的测定条件，在正常运行情况下，确认一定时间内基线漂移稳定在一定的范围内。

#### 11.1.2 噪音水平稳定度

按 7.2 所列的条件设定仪器的测定条件，在正常运行情况下，确认仪器的检出限稳定在基线噪音水平。

#### 11.1.3 分离度

使用离子混合稀释标准溶液（1 mg/L），确认各种离子的分离度（见图2）。分离度达到1.2可用来定性分析，分离度达到1.5可用来定量分析。

分离度 $R$ ，按公式（1）计算：

$$R = \frac{2(t_{R2} - t_{R1})}{w_1 + w_2} \dots\dots\dots (1)$$

式中：

- $t_{R1}$ ——第一个峰的保留时间，单位为秒（s）；
- $t_{R2}$ ——第二个峰的保留时间，单位为秒（s）；
- $w_1$ ——第一个峰的峰宽，单位为秒（s）；
- $w_2$ ——第二个峰的峰宽，单位为秒（s）。

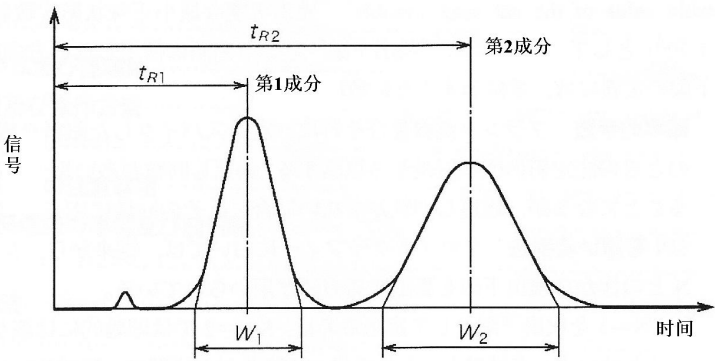


图2 色谱峰分离度示意

11.1.4 仪器性能

定期使用绘制工作曲线的已知浓度的稀释标准溶液（或混合稀释标准溶液），确认所得的灵敏度和保留时间，以检查仪器的性能。

11.2 测定有效性

连续测定试样（如10次~20次）时，为了检查是否保持测定的有效性，使用工作曲线用稀释标准溶液，进行两种不同浓度的测定，与对应工作曲线用稀释标准溶液的峰面积或峰高比较，应保持一致。

11.3 空白试验

为了确定试样测定中的误差因素，应与试样溶液同时同样进行空白试验。

11.4 准确度

准确度反映分析结果与真值的系统误差，有2种表示方法：

- a) 用绝对误差或相对误差表示，通过用标准物质或标准方法进行对照试验，计算绝对误差或相对误差；
- b) 用加标回收率表示，通过加入一定量的被测组分的纯物质进行加标回收试验，计算加标回收率。

11.5 精密度

精密度用相对标准偏差（RSD）表示。取同一样品平行测定至少8次，计算相对标准偏差。  
相对标准偏差RSD按公式（2）计算：

$$RSD = \frac{1}{\bar{x}} \sqrt{\frac{\sum (x_i - \bar{x})^2}{n-1}} \times 100\% \dots\dots\dots (2)$$

式中：  
 $\bar{x}$ ——测定值的平均值；  
 $x_i$ ——个别测定值；  
 $n$ ——测定次数。

11.6 线性

至少准备5份不同浓度的系列标准溶液进行测定，浓度范围尽可能覆盖一个数量级。以系列标准溶液中所含被测离子的质量浓度为横坐标，峰面积（或峰高）为纵坐标，绘制工作曲线。用最小二乘法进行线性回归计算，线性相关系数（r）应不低于0.995。

11.7 方法检出限

11.7.1 方法一

依据定量值标准差与工作曲线斜率的方法：使用涵盖检出限附近浓度的被测离子成分的试样，绘制工作曲线，求得工作曲线的斜率（a）。将回归直线方程的标准差或回归直线在 Y 轴上截距作为标准偏差（S）。

检出限 LOD 按公式（3）计算：

$$LOD = 3.3 \times \left(\frac{S}{a}\right) \dots\dots\dots (3)$$

式中：  
S——定量值的标准偏差；  
a——工作曲线的斜率。

11.7.2 方法二

测定工作曲线中最低浓度的标准溶液，如此反复测定 11 次，根据测定值求得标准偏差，将 3 倍标准偏差作为检出限（LOD）。

注 1：当按此法求得的检出限大于被测离子成分的定量下限时，应对仪器各构件、机器等进行确认，并将此值调整至定量下限以下。

注 2：该检出限及定量下限，会根据使用仪器的状态而改变，因此应在一定周期经常给予确认。当变更仪器及测定条件时应重新进行确认。

检出限 LOD 按公式（4）计算：

$$LOD = 3 \sqrt{\frac{\sum (x_i - \bar{x})^2}{n-1}} \dots\dots\dots (4)$$

式中：  
 $x_i$ ——个别测定值；

$\bar{x}$ ——测定值的平均值；  
 $n$ ——测定次数。

11.7.3 方法三

依据信号对噪音水平的方法：将一定量含低浓度（ $c$ ）的待测各种离子成分的试样注入色谱仪，以相同条件测定信号（ $S$ ）与基线噪音水平（ $N$ ）。检测下限值为噪音水平的 3 倍信号的浓度。

检出限  $LOD$ ，按公式（5）计算：

$$LOD = c \times \left( \frac{3N}{S} \right) \dots\dots\dots (5)$$

式中：  
 $c$ ——试样中待测各种离子的浓度；  
 $N$ ——基线噪音水平；  
 $S$ ——相同条件下测定的信号。

11.8 方法定量限

方法定量限（ $LOQ$ ）为在规定的测量条件下，能够获得可接受精密度和准确度的被测组分的最低含量或浓度。将 3.3 倍检出限（ $LOD$ ）作为方法定量限。

12 仪器的安装

12.1 仪器的安装条件

- 12.1.1 温度、湿度和气压应符合仪器所要求的范围，并不会产生急速变化。
- 12.1.2 无震动，并且不受日光直接照射。
- 12.1.3 无腐蚀性气体和灰尘，通风良好。
- 12.1.4 不接触产生强烈磁场的装置（如电焊机、高频率电热炉、柱上变压器等）。
- 12.1.5 电源具有符合仪器规定的电压、电容量及频率，宜安装不间断电源（UPS）。
- 12.1.6 有接地电阻 100  $\Omega$  以下的接地点。
- 12.1.7 空调的风不能直接吹向仪器。
- 12.1.8 试验台应具备一定的强度。

12.2 安全注意事项

- 12.2.1 试样及分析所使用试剂的处理，应注意其爆炸性、易燃性、毒性或有害性，对废弃试剂也应考虑安全化和无害化。尤其是毒性物质的处理，应按照有关毒性物质处理的规定执行。
- 12.2.2 使用高压气瓶时，应遵守高压气瓶安全使用的有关规定。
- 12.2.3 在运转离子色谱仪之前，应充分检查气体及液体配套管路的连接部分、流路等是否有泄漏。
- 12.2.4 应切断电源后实施仪器的检查及修理。

12.2.5 应注意仪器有时会对其他仪器产生电磁波干扰，也会遭受来自其他仪器的电磁波危害。

### 13 产品标准或方法标准应明确的事项

13.1 检测对象的成分及浓度范围。

13.2 试样的采样方法、前处理方法及样品保存方法。

13.3 检测器的种类及所需灵敏度（以注入特定成分的一定量色谱图的峰面积或峰高的大小为依据）。

13.4 方法的操作条件，一般应包含如下内容：

- a) 管柱的种类、内径及长度；
- b) 必要时明确管柱温度；
- c) 淋洗液的组成、流速；
- d) 试样量、试样注入方法；
- e) 是否使用抑制器。

13.5 定性方法。

13.6 使用的定量方法（如峰面积或峰高的测定法、定量方法的种类及分析次数、定量所使用的物质等）。

13.7 分析结果的表示方法。

## 附录 A

## (规范性附录)

## 杂质标准溶液的配制和浓度的测定方法

## A.1 杂质标准溶液的配制

## A.1.1 氟标准溶液：1 mL 溶液含氟 (F) 1 mg。

称取 2.210 g 预先于  $500\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 10\text{ }^{\circ}\text{C}$  干燥 1 h 的氟化钠，溶于适量水中，转移至 1000 mL 容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀。

## A.1.2 氯标准溶液：1 mL 溶液含氯 (Cl) 1 mg。

称取 1.648 g 预先于  $550\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 50\text{ }^{\circ}\text{C}$  灼烧至恒重的氯化钠，溶于适量水中，转移至 1000 mL 容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀。

## A.1.3 溴标准溶液：1 mL 溶液含溴 (Br) 1 mg。

称取 1.489 g 预先于  $105\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$  干燥 4 h 的溴化钾，溶于适量水中，转移至 1000 mL 容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀。

## A.1.4 碘标准溶液：1 mL 溶液含碘 (I) 1 mg。

称取 1.308 g 预先于  $105\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$  干燥 4 h 的碘化钾，溶于适量水中，转移至 1000 mL 容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀。

## A.1.5 氰化物标准溶液：1 mL 溶液含氰化物 (CN) 1 mg。

称取 0.630 g 氰化钾，溶于少量水中，加 2.5 mL 氢氧化钠溶液 (20 g/L)，加水稀释至 250 mL，摇匀。氰化物 (CN) 标准溶液的浓度与使用前按 A.2.1 的规定进行测定。

A.1.6 碳酸盐标准溶液：1 mL 溶液含碳酸盐 ( $\text{CO}_3$ ) 1 mg。

称取 1.766 g 预先于  $270\text{ }^{\circ}\text{C} \sim 300\text{ }^{\circ}\text{C}$  灼烧至恒重的无水碳酸钠，溶于适量无二氧化碳的水中，转移至 1000 mL 容量瓶中，用无二氧化碳的水稀释至刻度，摇匀。

A.1.7 亚硝酸盐标准溶液：1 mL 溶液含亚硝酸盐 ( $\text{NO}_2$ ) 1 mg。

称取 1.500 g 预先于  $105\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$  干燥 4 h 的亚硝酸钠，溶于适量水中，转移至 1000 mL 容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀。

A.1.8 硝酸盐标准溶液：1 mL 溶液含硝酸盐 ( $\text{NO}_3$ ) 1 mg。

称取 1.631 g 预先于  $110\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 10\text{ }^{\circ}\text{C}$  干燥 4 h 的硝酸钾，溶于适量水中，转移至 1000 mL 容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀。

A.1.9 磷酸盐标准溶液：1 mL 溶液含磷酸盐 ( $\text{PO}_4$ ) 1 mg。

称取 1.433 g 预先于  $105\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$  干燥 4 h 的磷酸二氢钾 ( $\text{KH}_2\text{PO}_4$ )，溶于适量水中，转移至 1000 mL 容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀。

A.1.10 硫酸盐标准溶液：1 mL 溶液含硫酸盐 ( $\text{SO}_4$ ) 1 mg。

称取 1.479 g 预先于  $105\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$  干燥 2 h 的无水硫酸钠，溶于适量水中，转移至 1000 mL 容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀。

A.1.11 溴酸盐标准溶液：1 mL 溶液含溴酸盐 ( $\text{BrO}_3$ ) 1 mg。

称取1.306 g溴酸钾，溶于适量水中，转移至1000 mL容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀。

**A. 1. 12 高氯酸盐标准溶液：1 mL溶液含高氯酸盐（ $\text{ClO}_4$ ）1 mg。**

称取1.231 g高氯酸钠（ $\text{NaClO}_4$ ），溶于适量水中，转移至1000 mL容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀。于0℃~4℃冰箱保存，保存期为1个月。

**A. 1. 13 氯酸盐标准溶液：1 mL溶液含氯酸盐（ $\text{ClO}_3$ ）1 mg。**

称取1.4 g氯酸钠（ $\text{NaClO}_3$ ），溶于适量水中，转移至1000 mL容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀。氯酸盐（ $\text{ClO}_3$ ）标准溶液的浓度于使用前按A. 2. 2的规定进行测定。

**A. 1. 14 亚氯酸盐标准溶液：1 mL溶液含亚氯酸盐（ $\text{ClO}_2$ ）1 mg。**

称取1.5 g亚氯酸钠（ $\text{NaClO}_2$ ），溶于适量水中，转移至1000 mL容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀。亚氯酸盐标准溶液于使用前按A. 2. 3的规定进行测定。

**A. 1. 15 硫化物标准溶液：1 mL溶液含硫化物（S）1 mg。**

取九水硫化钠晶体，用少量水清洗表面并用滤纸吸干。称取7.49 g九水合硫化钠，溶于适量水中，转移至1000 mL容量瓶中，用水稀释至刻度。临用前配制并按GB/T 5750.5—2006中6.1.3.15的规定标定。标定后于0℃~4℃冰箱保存，保存期为2周。

**A. 1. 16 叠氮（ $\text{N}_3$ ）标准溶液：1 mL溶液含叠氮（ $\text{N}_3$ ）1 mg。**

称取1.547 g叠氮化钠，溶于适量水中，转移至1000 mL容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀。

**A. 1. 17 硫氰酸盐标准溶液：1 mL溶液含硫氰酸盐（SCN）1 mg。**

称取1.673 g预先于105℃±2℃干燥4 h的硫氰酸钾，溶于适量水中，转移至1000 mL容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀。

**A. 1. 18 亚砷酸盐（以As计）标准溶液：1 mL溶液含亚砷酸盐（以As计）1 mg。**

称取1.320 g预先于硫酸干燥器中干燥至质量恒定的三氧化二砷，溶于2 mL温热的氢氧化钠溶液（40 g/L）中，用水稀释至约500 mL，用硫酸溶液（1+10）调节pH为3，转移至1000 mL容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀。

**A. 1. 19 甲酸根标准溶液：1 mL溶液含甲酸根（COOH）1 mg。**

称取1.511 g甲酸钠，溶于适量水中，转移至1000 mL容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀。

**A. 1. 20 乙酸根标准溶液：1 mL溶液含乙酸根（ $\text{CH}_3\text{COOH}$ ）1 mg。**

称取1.673 g乙酸钠，溶于适量水中，转移至1000 mL容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀。

**A. 1. 21 锂标准溶液：1 mL溶液含锂（Li）1 mg。**

称取5.323 g预先于105℃±2℃干燥1 h的碳酸锂，加入50 mL盐酸溶液（1 mol/L）溶解，转移至1000 mL容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀。

**A. 1. 22 钠标准溶液：1 mL溶液含钠（Na）1 mg。**

称取2.542 g预先于600℃干燥1 h的氯化钠，溶于适量水中，转移至1000 mL容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀。

**A. 1. 23 钾标准溶液：1 mL溶液含钾（K）1 mg。**

称取1.907 g预先于500℃干燥1 h的氯化钾，溶于适量水中，转移至1000 mL容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀。

**A. 1. 24 铵标准溶液：1 mL溶液含铵（ $\text{NH}_4$ ）1 mg。**

称取2.965 g预先于硅胶干燥器中干燥不少于16 h的氯化铵，溶于适量水中，转移至1000 mL容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀。

A. 1. 25 镁标准溶液：1 mL溶液含镁（Mg）1 mg。

称取1.000 g金属镁，缓慢加入50 mL 1 mol/L的盐酸溶液，溶解并冷却后，转移至1000 mL容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀。

A. 1. 26 钙标准溶液：1 mL溶液含钙（Ca）1 mg。

称取2.497 g预先于180 °C ± 2 °C干燥1 h的碳酸钙，缓慢加入50 mL 1 mol/L盐酸溶液，溶解并冷却后，转移至1000 mL容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀。

A. 1. 27 铜标准溶液：1 mL溶液含铜（Cu）1 mg。

称取1.000 g金属铜，加入5 mL水和50 mL 1 mol/L盐酸溶液，搅拌溶解，逐滴加入硝酸或30%过氧化氢至溶解完全，转移至1000 mL容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀。

A. 1. 28 锌标准溶液：1 mL溶液含锌（Zn）1 mg。

称取1.245 g预先于800 °C ± 20 °C灼烧至恒重的氧化锌，加入硫酸溶液（0.05 mol/L）溶解，转移至1000 mL容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀。

A. 1. 29 亚铁标准溶液：1 mL溶液含铁（Fe）1 mg。

称取7.02 g六水合硫酸亚铁，溶于含有0.5 mL硫酸的水中，转移至1000 mL容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀。

A. 1. 30 铁标准溶液：1 mL溶液含铁（Fe）1 mg。

称取8.64 g十二水合硫酸铁铵，溶于水，加10 mL硫酸溶液（25%），转移至1000 mL容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀。

A. 1. 31 锑标准溶液：1 mL溶液含锑（Sb）1 mg。

称取3.04 g六水合氯化锑，溶于水，转移至1000 mL容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀。

A. 1. 32 钡标准溶液：1 mL溶液含钡（Ba）1 mg。

称取1.78 g二水合氯化钡，溶于水，转移至1000 mL容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀。

A. 1. 33 混合稀释阴离子标准溶液：1 mL溶液含阴离子各10 µg。

用移液管移取10 mL各种阴离子标准溶液，移入同一个1000 mL容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀。

A. 1. 34 混合稀释阳离子标准溶液：1 mL溶液含阳离子各10 µg。

用移液管移取10 mL各种阳离子标准溶液，移入同一个1000 mL容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀。

## A. 2 杂质标准溶液浓度的测定方法

### A. 2. 1 氰化物（CN）标准溶液浓度的测定

用移液管准确移取100 mL氰化物标准溶液，置于锥形瓶中，加1 mL氢氧化钠溶液（20 g/L），加0.5 mL对二甲氨基对苯二胺罗丹宁丙酮溶液（0.2 g/L），用硝酸银标准滴定溶液 $[c(\text{AgNO}_3) \approx 0.1 \text{ mol/L}]$ 滴定，溶液颜色由黄色变为红色即为终点。

氰化物（CN）标准溶液浓度 $\rho_1$ ，单位为毫克每毫升（mg/mL），按公式（A.1）计算：

$$\rho_1 = \frac{c_1 V_1 M_1}{100} \dots\dots\dots (\text{A.1})$$



式中：

$c_1$ ——硝酸银标准滴定溶液浓度的准确数值，单位为摩尔每升（mol/L）；

$V_1$ ——滴定中消耗的硝酸银标准滴定溶液体积的数值，单位为毫升（mL）；

$M_1$ ——氰化物（1/5CN）摩尔质量的数值，单位为克每摩尔（g/mol）（ $M=5.204$ ）。

#### A.2.2 氯酸盐（ClO<sub>3</sub>）标准溶液浓度的测定

在第一个100 mL碘量瓶中加入5 mL溴化钾溶液（5 g/L）、10 mL盐酸和5 mL水，用移液管移取10 mL氯酸盐标准溶液置于碘量瓶中，立即盖紧瓶塞，于暗处放置20 min。加1 g碘化钾，加盖摇匀。将此溶液转移至已事先加有25 mL磷酸氢二钠饱和溶液的第二个碘量瓶中，用少量水洗涤第一个碘量瓶，洗液并入第二个碘量瓶中，加5 mL淀粉指示液（10 g/L），用硫代硫酸钠标准滴定溶液[ $c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) \approx 0.1 \text{ mol/L}$ ]滴定至溶液蓝色消失即为终点。

氯酸盐（ClO<sub>3</sub>）标准溶液浓度 $\rho_2$ ，单位为毫克每毫升（mg/mL），按公式（A.2）计算：

$$\rho_2 = \frac{c_2 V_2 M_2}{10} \dots\dots\dots (\text{A.2})$$

式中：

$c_2$ ——硫代硫酸钠标准滴定溶液浓度的准确数值，单位为摩尔每升（mol/L）；

$V_2$ ——滴定中消耗的硫代硫酸钠标准滴定溶液体积的数值，单位为毫升（mL）；

$M_2$ ——氯酸盐（1/6ClO<sub>3</sub>）摩尔质量的数值，单位为克每摩尔（g/mol）（ $M=13.91$ ）。

#### A.2.3 亚氯酸盐（ClO<sub>2</sub>）标准溶液浓度的测定

在碘量瓶中加入30 mL碘化钾溶液（100 g/L）和50 mL盐酸溶液（1+24），用移液管移取20 mL亚氯酸盐标准溶液置于碘量瓶中，立即盖紧瓶塞，于暗处放置20 min。用硫代硫酸钠标准滴定溶液[ $c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) \approx 0.1 \text{ mol/L}$ ]滴定至溶液为淡黄色，加3 mL淀粉指示液，继续滴定至溶液蓝色消失即为终点。

亚氯酸盐（ClO<sub>2</sub>）标准溶液浓度 $\rho_3$ ，单位为毫克每毫升（mg/mL），按公式（A.3）计算：

$$\rho_3 = \frac{c_3 V_3 M_3}{20} \dots\dots\dots (\text{A.3})$$

式中：

$c_3$ ——硫代硫酸钠标准滴定溶液浓度的准确数值，单位为摩尔每升（mol/L）；

$V_3$ ——滴定中消耗的硫代硫酸钠标准滴定溶液体积的数值，单位为毫升（mL）；

$M_3$ ——亚氯酸盐（1/4ClO<sub>2</sub>）摩尔质量的数值，单位为克每摩尔（g/mol）（ $M=16.86$ ）。

## 附录 B

(资料性)

## 常用淋洗液

## B.1 淋洗液

B.1.1 淋洗液应根据所用分离柱的特性,参考分离柱的使用说明进行选择。常用的淋洗液见表 B.1。

表 B.1 常用淋洗液

待测物质	淋洗液
抑制器法分析阴离子及有机酸	氢氧化钾、氢氧化钠、碳酸钠、碳酸氢钠、四硼酸钠等
非抑制法分析无机阴离子	邻苯二甲酸、草酸或对羟基苯甲酸等
离子排除法分析有机酸	磷酸、高氯酸、硫酸等
阳离子及有机胺	甲磺酸、硫酸、硝酸、盐酸、草酸、酒石酸等

B.1.2 免试剂离子色谱仪使用的自动淋洗液发生器主要有三种类型,分别是氢氧化钾(氢氧化钠)、甲磺酸、碳酸钠(或碳酸钾),工作原理见表 B.2。

表 B.2 自动淋洗液发生器工作原理

淋洗液类型	工作原理
氢氧化钾(氢氧化钠)	淋洗液发生器的电解液和淋洗液通道中,分别有铂正电极和铂电极,通过施加的电场,纯水在淋洗液发生器内电解且在阳极产生氢离子( $H^+$ ),通过阳离子交换膜替换为钾离子(或钠离子),再进入氢氧化钾(氢氧化钠)发生室并与阴极产生的氢氧根结合形成氢氧化钾(氢氧化钠)淋洗液,通过调节电流和流速可以精确地控制发生的淋洗液浓度
甲磺酸	淋洗液发生器的电解液和淋洗液通道中,分别有铂正电极和铂电极,通过施加的电场,纯水在淋洗液发生器内电解且在阴极产生氢氧根离子( $OH^-$ ),通过阴离子交换膜替换为甲磺酸根离子( $MSA^-$ ),再进入 MSA 电解发生室并于阳极产生的氢离子结合形成甲磺酸淋洗液,通过调节电流和流速可以精确地控制发生的淋洗液浓度
碳酸钠(或碳酸钾)	利用电解 pH 调节部件,通过调节电流,电解生成所需浓度的碳酸钠(或碳酸氢钠)淋洗液

B.1.3 可通过改变淋洗液浓度以改变一价和二价阴离子之间分离的选择性,淋洗液离子浓度越高,各阴离子的保留时间越短,但二价离子保留时间的减少明显大于一价离子的保留时间。

B.1.4 采用梯度淋洗可以提高检测器的灵敏度,提高柱效,缩短分析时间。梯度淋洗方式主要有以下两种类型:

- 组分梯度:淋洗液的组成改变,常用的方式是在梯度程序的初始段使用对固定相亲和力弱的淋洗离子,再逐渐使用对固定相亲和力强的淋洗离子。
- 浓度梯度:运行时改变淋洗液的浓度。运行浓度梯度淋洗时应配合使用高效高容量的抑制器以降低淋洗液的背景电导。

## 附录 C

(资料性)

## 淋洗液常用的脱气方法

淋洗液常用的脱气方法有以下几种：

- a) 真空脱气法：通过水泵、真空泵抽真空，可同时加温或向溶剂吹氮，此法特别适用纯水溶剂配制的淋洗液。
- b) 惰性气体脱气法：将氦气或氮气经减压通入淋洗液鼓泡，在一定压力下可将淋洗液的空气排出。
- c) 超声脱气法：将淋洗液置于超声波清洗槽中，以水为介质进行超声脱气。该方法脱气效率比较低，与前两种方法结合使用效果更好。

## 附录 D

(规范性)

## 进样系统工作原理

## D.1 定量环进样工作原理

定量环进样工作原理见图 D.1。

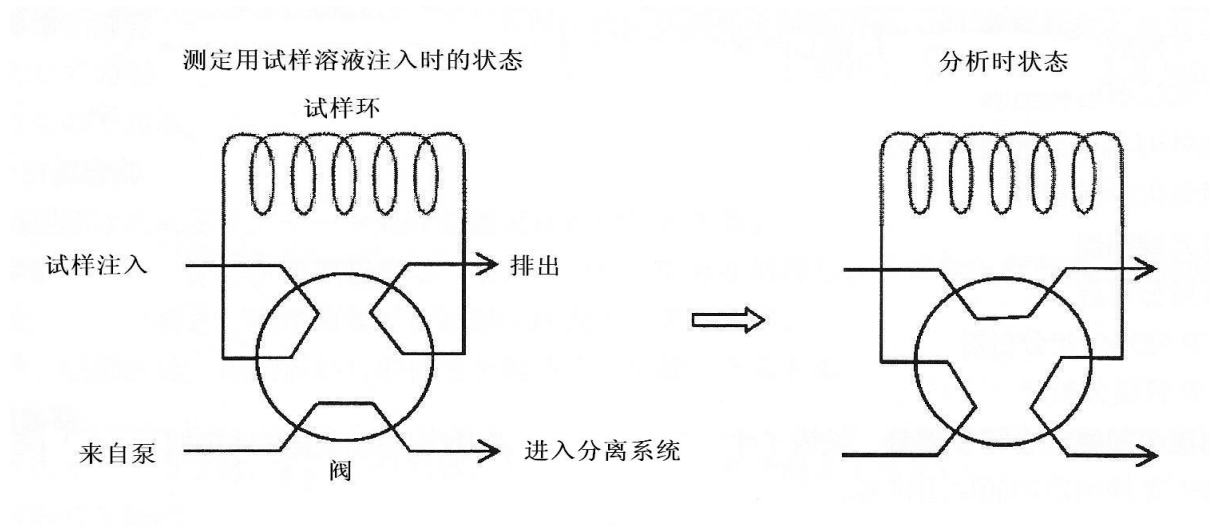


图 D.1 定量环进样工作原理

## D.2 浓缩柱进样工作原理

浓缩柱进样工作原理见图 D.2。

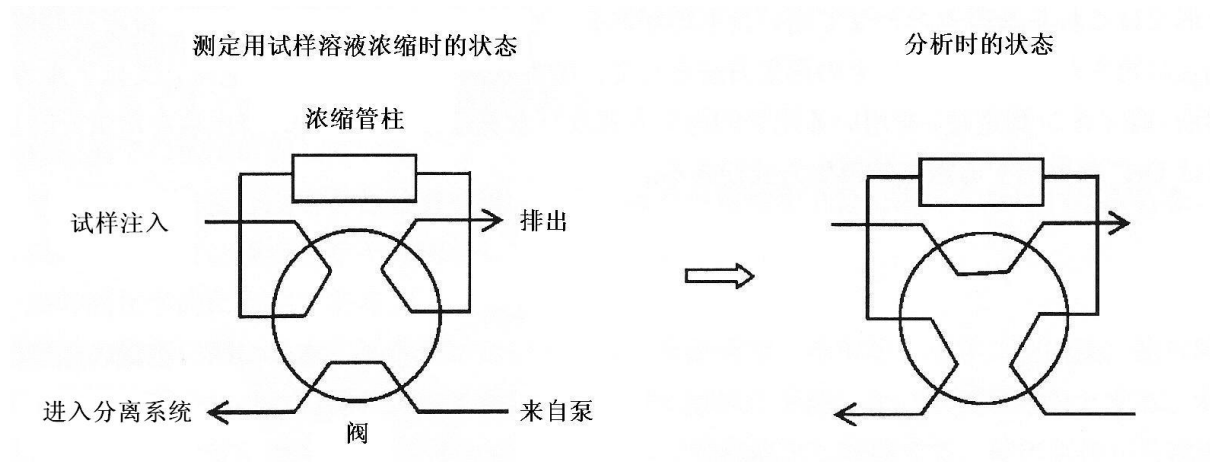


图 D.2 浓缩柱进样工作原理

## 附录 E

(资料性)

## 抑制器的种类和工作原理

抑制器的种类和工作原理见表E.1。

表E.1 抑制器的种类和工作原理（简化工作原理）

名称	种类	工作原理
阴离子抑制器	连续再生式电解微膜抑制器	抑制器再生液通道电解水生成的 $H^+$ 离子，通过抑制器中的阳离子交换膜，与淋洗液中的 $Na^+$ 或 $K^+$ 发生交换，从而将 $NaOH/KOH$ 溶液转化成水， $NaHCO_3/Na_2CO_3$ 溶液转化为 $H_2CO_3$ 溶液，降低背景的电导率，同时将被测定样品转化成电导率更高的物质，从而提高了检测的灵敏度。
	连续再生式化学膜抑制器	抑制器再生液通道通入硫酸溶液，硫酸中的 $H^+$ 离子，通过抑制器中的阳离子交换膜，与淋洗液中的 $Na^+$ 或 $K^+$ 发生交换，从而将 $NaOH/KOH$ 溶液转化成水， $NaHCO_3/Na_2CO_3$ 溶液转化为 $H_2CO_3$ 溶液，降低背景的电导率，同时将被测定样品转化成电导率更高的物质，从而提高了检测的灵敏度。
	柱抑制器	系统中装入三个等效的抑制柱，一个柱工作时，另一个柱再生，第三个柱用超纯水冲洗。柱上的 $H^+$ 离子，与淋洗液中的 $Na^+$ 或 $K^+$ 发生交换，从而将 $NaOH/KOH$ 溶液转化成水， $NaHCO_3/Na_2CO_3$ 溶液转化为 $H_2CO_3$ 溶液，降低背景的电导率，同时将被测定样品转化成电导率更高的物质，从而提高了检测的灵敏度。
阳离子抑制器	连续再生式电解微膜抑制器	抑制器再生液通道电解水生成的 $OH^-$ 离子，通过抑制器中的阴离子交换膜，与淋洗液中的 $MSA^-$ 或其他阴离子发生交换，从而将 $MSA$ 溶液或其他酸溶液转化成水，降低背景的电导率，同时将被测定样品转化成电导率更高的物质，从而提高了检测的灵敏度。
	连续再生式化学膜抑制器	抑制器再生液通道通入四丁基氢氧化铵溶液， $OH^-$ 离子通过抑制器中的阴离子交换膜，与淋洗液中的 $MSA^-$ 或其他阴离子发生交换，从而将 $MSA$ 溶液或其他酸溶液转化成水，降低背景的电导率，同时将被测定样品转化成电导率更高的物质，从而提高了检测的灵敏度。

## 附录 F

(资料性)

## 常用检测器的检测原理及应用范围

杂质离子测定中常用检测器的检测原理及应用范围见表 F.1。

表 F.1 杂质离子测定中常用检测器的检测原理及应用范围

检测器	检测原理	应用范围
电导检测器	电导	pK <sub>a</sub> 或 pK <sub>b</sub> 小于 7 的阴离子、阳离子和有机酸、碱
安培检测器	在 Ag/Pt/Au 和 GC 电极上发生氧化/还原反应	CN <sup>-</sup> 、SCN <sup>-</sup> 、S <sup>2-</sup> 、Br <sup>-</sup> 、I <sup>-</sup> 、SO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> 、S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>2-</sup> 、N <sub>3</sub> <sup>-</sup> 、硫醇等
紫外-可见光检测器	紫外-可见光吸收	在紫外或可见区域有吸收的阴离子、在柱前（或柱后）衍生反应后具有紫外或可见光吸收的离子或化合物（如 Br <sup>-</sup> 、I <sup>-</sup> 、CrO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> 、NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> 、NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> 、SCN <sup>-</sup> 、S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>2-</sup> 等阴离子和 Fe <sup>2+</sup> 、Fe <sup>3+</sup> 、Cu <sup>2+</sup> 、Ni <sup>2+</sup> 、Zn <sup>2+</sup> 、Cd <sup>2+</sup> 、Co <sup>2+</sup> 、Mn <sup>2+</sup> 、Pb <sup>2+</sup> 等）
质谱仪	电喷雾电离后根据质核比测定	有机酸、有机砷、BrO <sub>3</sub> <sup>-</sup> 、ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup> 、草甘膦等
电感耦合等离子体质谱法（ICP-MS）	等离子体电离后根据质核比测定	As、Cr、Br、I 等元素的形态分析，有机酸、核苷酸等强极性代谢物等
荧光检测器	目标离子或衍生化产物在特定波长激发下发射荧光	具有荧光或在柱前/柱后衍生反应后具有荧光的离子或化合物

## 附录 G

(资料性)

## 无机类样品和试样溶液常用的处理方法

## G.1 无机类样品的预处理

G.1.1 测定无机类样品中易溶于水的离子时，可以直接用去离子水作溶剂。根据样品的性质也可以用淋洗液、酸、碱、有机溶剂等试剂将被测离子提取到溶液中。同时可以采用震荡、加热、微波、超声等方法加速提取效率。

G.1.2 当被测离子浓度未知时，可先将试样进行较大倍数稀释进样，再根据测定结果调整试样稀释倍数，使被测离子浓度在选定工作曲线的浓度范围内。

G.1.3 对于高浓度的酸、碱样品可使用电化学中和器、离子交换树脂等进行预处理。

## G.2 试样溶液的前处理

## G.2.1 固相萃取法消除基体干扰

使用填塞了粒子状无机物质或树脂等的管柱进行过滤，可以有效消除各种特定离子或高分子的干扰，消除特定离子干扰的方法有以下几种：

- a) 用 Ba 柱消除硫酸盐基体干扰；
- b) 用 Ag 柱消除卤化物离子基体干扰，同时 Ag 柱后应连接 H 柱或 Na 柱；
- c) 用 H 柱消除碱性金属离子、碱土金属离子、 $\text{HCO}_3^-$ 、 $\text{CO}_3^{2-}$ 和  $\text{OH}^-$ 离子基体干扰；
- d) 用 OH 柱消除强酸性离子基体干扰或酸性试样溶液的中和；
- e) 用疏水性树脂消除疏水性物质干扰；
- f) 用疏水性官能团结合型消除色素干扰；
- g) 用螯合树脂消除过渡金属离子干扰；
- h) 处理复杂的基体可以将几种柱子联合使用。
- i) 用反相或吸附固相萃取法去除含有少量有机杂质的试样，采用的处理柱有 C18/反相 (RP) /离子交换等。

注：使用固相萃取法时应弃去前流出液。

## G.2.2 化学反应法消除基体干扰

G.2.2.1 基体干扰为  $\text{CrO}_4^{2-}$  可以采用水合肼做还原剂，将  $\text{CrO}_4^{2-}$  还原为  $\text{Cr}^{3+}$  沉淀，取上清液过滤后测定。

G.2.2.2 钙离子、镁离子、铁离子、镍离子可用  $\text{OH}^-$  根沉淀消除干扰。

## G.2.3 其他消除干扰的方法

其他消除干扰的方法有以下几种：

- a) 使用孔径 0.45  $\mu\text{m}$  及以下的微孔滤膜过滤除去固体成分；
- b) 使用离子交换膜或透析用膜进行过滤的方法，可有效进行中和处理。

G.3 在线样品前处理方法

通过在线的前处理小柱，如 H 柱、Na 柱、Ag 柱、RP 柱或排斥柱等，实现在线中和、在线去除样品的卤素、有机物、阳离子等基体干扰。待测离子通过多通道阀切换，将样品导入不同功能的预处理柱（如富集柱、基体消除柱），再切换至分析柱进行分离。工作流程见图 G.1。

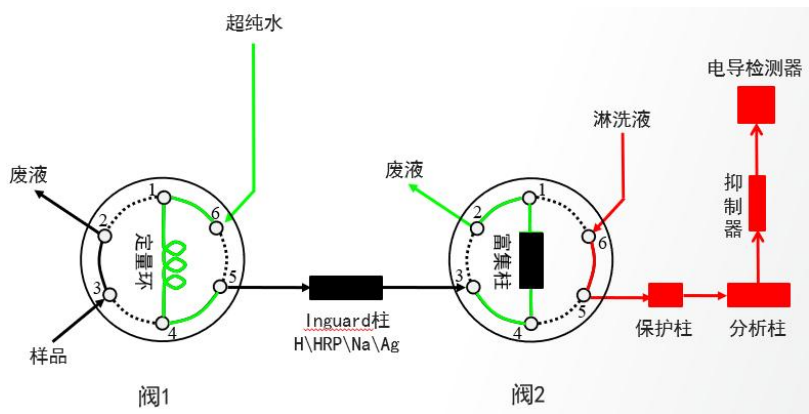


图 G.1 在线样品前处理工作流程

G.4 其他在线技术

- G.4.1 在线超滤：试样溶液在自动进样器和进样阀之间的过滤装置中利用压力差滤去0.2  $\mu\text{m}$ 以上的颗粒物，避免样品中颗粒物堵塞色谱柱。
- G.4.2 在线衍生化：将目标离子转化为易检测的形式（如荧光或紫外吸收物质）。
- G.4.3 在线除气：去除溶解的气体（如  $\text{CO}_2$ ），避免影响样品检测。



## 附录 H

(资料性)

## 离子色谱法测定条件实例

H.1 氢氟酸中 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{PO}_4^{3-}$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ 的测定

离子色谱仪及参考操作条件见表H.1和表H.2。

表H.1 (韩工按表2内容修改)

项 目	参考操作条件 1
色谱柱	填料为以烷醇基季铵盐为功能基的聚苯乙烯/二乙烯基苯树脂
抑制器电流	87 mA
外加泵流速	0.55 mL/min
进样量	1 000 $\mu\text{L}$
柱温	30 $^{\circ}\text{C}$
淋洗液流速	1.0 mL/min
淋洗液 I	30 mmol/L 氢氧化钾溶液 (可根据分离度要求调整氢氧化钾浓度, 或使用梯度洗脱)
淋洗液 II	4.5 mmol/L 碳酸钠溶液和 1.4 mmol/L 碳酸氢钠溶液等体积混合 (用优级纯试剂配制)

表H.2

项 目	参考操作条件 2
排斥柱	色谱柱
	填料为具有磺酸基团的聚苯乙烯/二乙烯基苯共聚物
	淋洗液
	水
分离柱	淋洗液流速
	0.7 mL/min
	柱温
	室温
分离柱	色谱柱填料
	具有季铵基官能团的聚乙烯醇
	淋洗液
	3.2 mmol/L 碳酸钠+1.0 mmol/L 碳酸氢钠 (用优级纯试剂配制)
分离柱	淋洗液流速
	0.7 mL/min
	柱温
	45 $^{\circ}\text{C}$
进样量	
250 $\mu\text{L}$	
抑制器	
连续自动再生抑制器	

H.2 次磷酸钠中 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ 和 $\text{HPO}_3^{2-}$ 的测定

离子色谱仪及参考操作条件见表H.3和表H.4。

表 H. 3

项目	操作条件 1	操作条件 2	操作条件 3
色谱柱	填料为季铵基聚苯乙烯-二乙烯基苯共聚物	填料为烷基季铵盐或烷醇基季铵功能团的聚苯乙烯-二乙烯基苯	填料为烷基季铵或烷醇季铵功能团的聚苯乙烯-二乙烯基苯或聚乙烯醇
淋洗液	6 mmol/L $\text{Na}_2\text{CO}_3$ +0.25 mmol/L $\text{NaHCO}_3$	2.0 mmol/L $\text{Na}_2\text{CO}_3$ +10.0 mmol/L $\text{NaHCO}_3$	KOH 梯度淋洗条件见表 H.4
淋洗液流速	0.7 mL/min	1.5 mL/min	1.0 mL/min
柱温	25 °C	35 °C	30 °C
进样体积	20 $\mu\text{L}$	25 $\mu\text{L}$	25 $\mu\text{L}$

表 H. 4

时间/ min	KOH 浓度/ (mmol/L)
0	5.00
20.0	55.00
25.0	5.00

H. 3 金属钠中  $\text{F}^-$ 、 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{Br}^-$ 、 $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{PO}_4^{2-}$  的测定

离子色谱仪及参考操作条件见表H.3。

表 H. 5

项目	操作条件
色谱柱	填料为乙二希尔乙烯基苯
淋洗液	3.2 mmol/L $\text{Na}_2\text{CO}_3$ +1.0 mmol/L $\text{NaHCO}_3$
淋洗液流速	0.7 mL/min
柱温	45 °C
进样体积	200 $\mu\text{L}$
基体消除溶液	6 mL 超纯水

H. 4 过氧化氢中  $\text{Cl}^-$ 、 $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{PO}_4^{3-}$  和  $\text{SO}_4^{2-}$  的测定

离子色谱仪及参考操作条件见表H.6。

表 H. 6

项 目	操作条件 1	操作条件 2
色谱柱	填料为季铵基聚苯乙烯-二乙烯基苯共聚物	填料为季铵基聚苯乙烯-二乙烯基苯共聚物
淋洗液流速	0.6 mL/min	0.8 mL/min
进样量	20 $\mu\text{L}$	50 $\mu\text{L}$
柱温	25 °C	45 °C
淋洗液	10mmol/L $\text{Na}_2\text{CO}_3$ +4.0mmol/L $\text{NaHCO}_3$ 溶液	3.6 mmol/L $\text{Na}_2\text{CO}_3$

再生液	约 0.5%的硝酸溶液	—
基体消除柱	填料为季铵基聚甲基丙烯酸酯的高容量浓缩柱	—

#### H.5 氢氧化钾中 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{NO}_2^-$ 、 $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{PO}_4^{3-}$ 和 $\text{SO}_4^{2-}$ 的测定

离子色谱仪及参考操作条件见表H.7。

表 H. 7

项 目	操作条件
色谱柱	填料为聚苯乙烯-二乙烯苯聚合物，具有季铵盐功能基
淋洗液流速	1.0 mL/min
进样量	25 $\mu\text{L}$
柱温	35 $^{\circ}\text{C}$
检测器温度	35 $^{\circ}\text{C}$
淋洗液 I	21 mmol/L 氢氧化钾溶液（可根据分离度要求调整氢氧化钾浓度，或使用梯度洗脱）
淋洗液 II	1.8 mmol/L 碳酸钠溶液和 1.7 mmol/L 碳酸氢钠溶液等体积混合（用优级纯试剂配制）

#### H.5 无机化工产品中六价铬（ $\text{Cr}^{6+}$ ）的测定

离子色谱仪及参考操作条件见表H.8。

表 H. 8

项 目	操作条件
色谱柱	苯乙烯二乙基苯季铵盐强阴离子交换树脂
淋洗液流速	1.0 mL/min
进样量	500 $\mu\text{L}$
柱温	35 $^{\circ}\text{C}$
淋洗液	250 mmol/L 硫酸铵+7 mL 氨水
衍生液	0.7 g 二苯卡巴肼+100 mL 甲醇+28 mL 硫酸
衍生反应温度	40 $^{\circ}\text{C}$
检测器	紫外-可见检测器（检测波长：540nm）

## 附录 I

(资料性)

## 色谱图的记录事项

记录色谱图时宜同时记录的事项：

- a) 测定日期及测定者姓名；
- b) 离子色谱仪的型号名称；
- c) 试样的名称；
- d) 测定用试样溶液的配制方法及注入量 ( $\mu\text{L}$  或  $\text{mL}$ )；
- e) 管柱固定相的种类或填充管柱的型号名称；
- f) 管柱的材质，内径和长度；
- g) 管柱的温度；
- h) 淋洗液的种类；
- i) 淋洗液的流量 ( $\text{mL/min}$ ) 及管柱入口压力 ( $\text{MPa}$ )；
- j) 采用梯度淋洗法时，梯度的条件；
- k) 采用抑制器时，抑制器的工作方式和条件；
- l) 检测器的种类和测定条件；
- m) 利用后置管柱衍生化法等化学反应时，反应液及衍生物化试剂的种类、流量 ( $\text{mL/min}$ ) 和反应条件；
- n) 数据处理系统的名称及数据处理条件；
- o) 其他必要的事项。

附录 J

(规范性)

定量分析法和定量依据

J.1 定量分析方法

J.1.1 外标法

将含有各种被测离子的标准溶液配制成不同浓度的稀释标准溶液，将各个稀释标准溶液依次定量注入，记录色谱图并测量峰面积（或峰高）。然后以所注入的稀释标准溶液中被测离子含量为横坐标，将其所对应的峰面积（或峰高）为纵坐标绘制工作曲线。在相同条件下注入测定用试样溶液，记录色谱图，根据测得的峰面积（或峰高）从工作曲线上求得待测各离子的含量，计算出试样中被测离子的浓度。

如果稀释标准溶液浓度与峰面积（或峰高）的关系为曲线时，则可使用连接各点的一元多次函数为工作曲线。因浓度的原因可能会造成精密度不佳的情况，可以通过使用配制更多浓度梯度的稀释标准溶液来绘制工作曲线的方法解决。使用峰面积绘制的工作曲线如图 J.1 所示。

注：通常情况是取数点绘制如图2所示的工作曲线进行定量分析，但如果已确认工作曲线是可通过原点的一条直线，则也可注入已知量的一点，求得单位峰面积的成分量来进行定量分析。这种情况应使稀释标准溶液的浓度高于试样中待测离子的浓度。

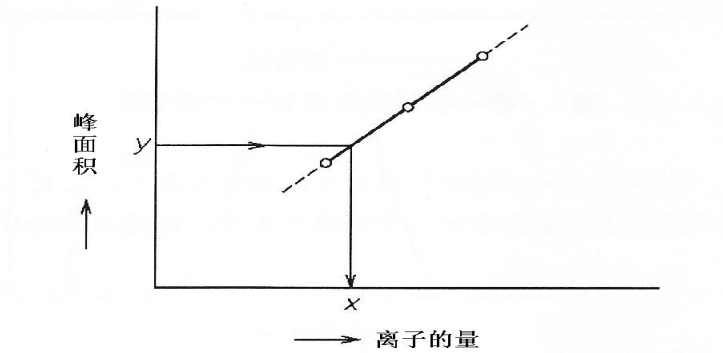


图 J.1 外标法工作曲线绘制示意

J.1.2 内标法

配制包含一定浓度内标准离子的不同浓度的稀释标准溶液，将各个稀释标准溶液依次定量注入，记录色谱图并测定峰面积（或峰高），然后以所注入的被测离子成分含量与内标准离子含量之比为横坐标，对应的各种离子的峰面积（或峰高）与内标准离子的峰面积（或峰高）之比为纵坐标，绘制如图 J.2 所示工作曲线。

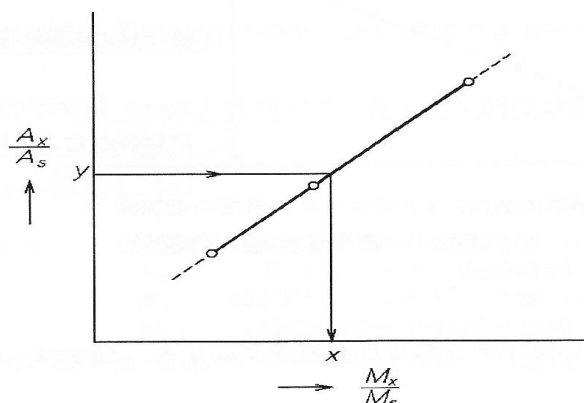


图 J.2 内标法的工作曲线示意

添加内标准离子于试样溶液中，内标准离子溶液的浓度与稀释标准溶液中的浓度应相同。在与稀释标准溶液相同的条件下注入色谱仪并记录色谱图。从色谱图上算出待测各离子成分的峰面积或峰高（ $A'_x$ ）与内标准离子峰面积或峰高（ $A'_s$ ）之比  $\frac{A'_x}{A'_s}$ ，从工作曲线上求得各种被测离子成分的含量与内标准离子含量的比，根据所注入的内标准离子含量计算出被测离子含量。

注 1：内标准离子应选择其出峰位置在被测离子成分峰的位置附近，并且可与试样中其他成分峰完全分离的稳定成分。

注 2：若预先确认工作曲线为过原点的一条直线，则可使用一点测定各种离子成分的浓度，测定将其注入时的  $\frac{A_x}{A_s}$ ，并求得工作曲线，这种情况应使  $\frac{A_x}{A_s}$  大于  $\frac{A'_x}{A'_s}$ 。

注 3：添加内标准离子于试样溶液时，不应使被测离子成分与内标准离子的浓度产生变化或发生化学反应（如沉淀等）。

### J.1.3 标准加入法

等量分取 5 份试样溶液，除其中一个不加外，另外的溶液加入不同浓度的各种被测离子成分标准溶液。在各个溶液中加入水至一定体积配制成测定用标准溶液，注入色谱仪并记录色谱图，测量各种离子成分的峰面积（或峰高）。计算出添加于各测定用试样溶液的各种被测离子成分的浓度，以添加的标准液的浓度为横坐标，以对应的峰面积（或峰高）为纵坐标，绘制工作曲线，从工作曲线与横坐标的交点求得被测离子成分的浓度。绘制的工作曲线如图 J.3 所示。

注 1：待测各种离子成分的浓度与标准溶液的添加量或一定量的添加次数之间成正比例关系，因此可取添加量或一定量的添加次数于横坐标。

注 2：本方法只适用于工作曲线为直线的情况。

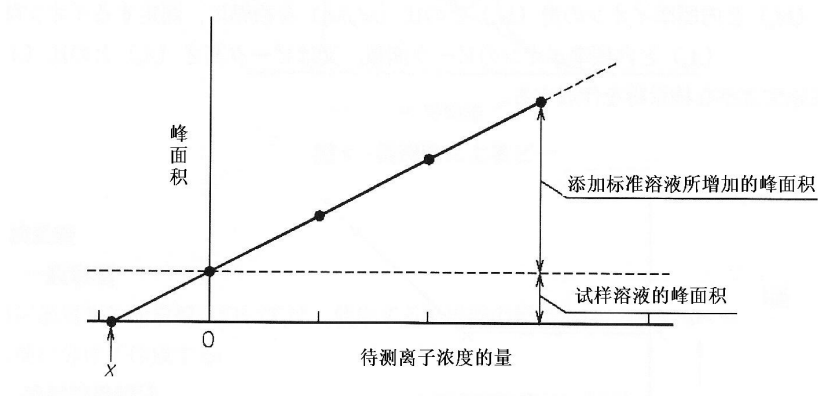


图 J.3 标准加入法工作曲线绘制示意

J.2 定量依据

J.2.1 峰面积的测量

可以用下列方法中的任一方法进行峰面积的测量：

- a) 由峰的开始至终止之间的峰信号值与基线信号值之差，累计计算；
- b) 按图 J.4 所示，从峰高 ( $h$ ) 的中点时间轴画平行线，由峰所截断的部分作为半峰宽 ( $w_{0.5h}$ )。以  $w_{0.5h}$  乘以  $h$  的值作为峰面积 ( $A$ )。此方法不适用于基线明显变动很大，或可能有领先形峰或拖尾峰的情况。

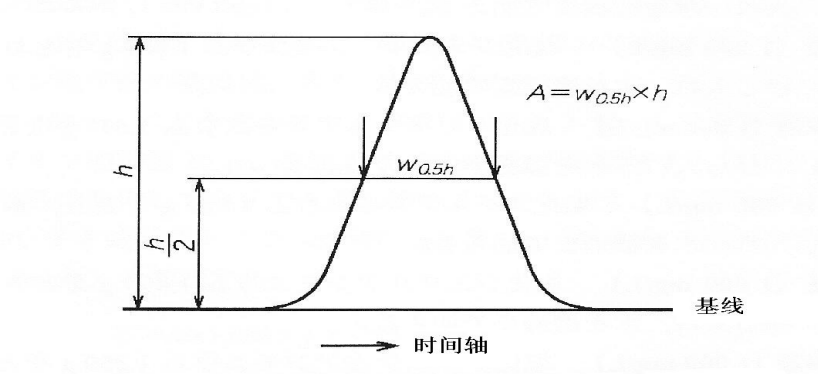


图 J.4 半峰宽法测量峰面积示意图

J.2.2 峰高的测量

将峰顶点信号值中减去与峰顶点保留时间相同的保留时间的基线值后得到的数值，或是从峰顶点向时间轴做垂线，峰顶点到基线之间的距离作为峰高。