

ICS 71.060.01  
G 10  
备案号:34585—2012

# HG

## 中华人民共和国化工行业标准

HG/T 4199—2011

---

### 无机化工产品中氟含量测定 离子色谱法

Inorganic chemicals for industrial use determination of  
fluoride—Ion chromatography

2011-12-20 发布

2012-07-01 实施

---

中华人民共和国工业和信息化部 发布

## 前 言

本标准按照 GB/T 1.1—2009 给出的规则起草。

本标准的附录 A、附录 B、附录 C 为资料性附录。

本标准由中国石油和化学工业联合会提出。

本标准由全国化学标准化技术委员会无机化工分技术委员会(SAC/TC63/SC1)归口。

本标准负责起草单位：核工业理化工程研究院华核新技术开发公司、中海油天津化工研究设计院。

本标准主要起草人：周红艳、李光明、高建、张岩华。

# 无机化工产品中氟含量测定 离子色谱法

## 1 范围

本标准规定了离子色谱法测定无机化工产品中氟离子的术语和定义、一般规定、方法原理、仪器工作原理和流程图、干扰、试剂和材料、仪器设备、分析步骤和结果计算。

本标准适用于无机化工产品中氟含量的测定。测定范围在 0.05 mg/L 氟(F)~100 mg/L 氟(F)。

## 2 规范性引用文件

下列文件对于本文件的应用是必不可少的。凡是注日期的引用文件,仅所注日期的版本适用于本文件。凡是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 6682—2008 分析实验室用水规格和试验方法

HG/T 3696.2 无机化工产品 化学分析用标准溶液、制剂及制品的制备 第2部分:杂质标准溶液的制备

HG/T 3696.3 无机化工产品 化学分析用标准溶液、制剂及制品的制备 第3部分:制剂及制品的制备

## 3 术语和定义

下列术语和定义适用于本标准。

### 3.1

**离子色谱法 ion chromatography**

通过离子交换分离离子组分,然后用适当的检测器检测,是高效液相色谱法的一个分支。

### 3.2

**保护柱 guard column**

置于分离柱之前,用于保护分离柱免受颗粒物或不可逆保留物等杂质的污染。

### 3.3

**分离柱 separator column**

根据待测离子保留特性,在检测前将被检测离子分离的交换柱。

### 3.4

**抑制器 suppressor device**

安装在分析柱和检测器之间,用来降低淋洗液中离子组分的检测响应,增加被测离子的检测响应,进而提高信噪比的一种专用装置。

### 3.5

**淋洗液 eluant**

离子流动相,样品通过分析柱的载体。

### 3.6

**分离度 resolution**

在特定的测试条件下,分析柱分离相邻两组分的能力。

## 4 一般规定

本标准所用的试剂和水,除非另有规定,均应使用优级纯试剂和符合 GB/T 6682—2008 中一级水

的规定,并参见附录 A 进行脱气处理。

试验中所需杂质测定用标准溶液、试剂及制品,在没有注明其他要求时,均按 HG/T 3696.2 和 HG/T 3696.3 之规定制备。

注:水和试剂的纯度影响方法检测限,用新制备的一级水配制低含量的标准溶液利于测定结果。

5 方法原理

应用离子交换的原理,以低交换容量的离子交换树脂为固定相对氟离子进行分离,在分离柱后,用另外一支抑制器消除淋洗液的高本底电导,用电导检测器连续检测流出物电导变化的一种色谱方法。

6 仪器工作原理和流程图

本标准仪器工作原理和流程图如图 1 所示(图中虚线框为可选部件)。样品阀处于装样位置时,一定体积的样品溶液(如 10 μL)被注入样品定量环,当样品阀切换到进样位置时,淋洗液将样品定量环中的样品溶液(或将富集于浓缩柱上的被测离子洗脱下来)带入分析柱,被测阴离子根据其在分析柱上的保留特性不同实现分离。淋洗液携带样品通过抑制器时,氢氧根型淋洗液转换为水,碳酸根型淋洗液转换为碳酸,背景电导率降低。由电导检测器检测响应信号,数据处理系统记录并显示离子色谱图。以保留时间对被测阴离子定性,以峰面积对被测氟离子定量,测出氟离子含量。

注:仪器工作原理和流程图依据最常用的电导检测器离子色谱仪。

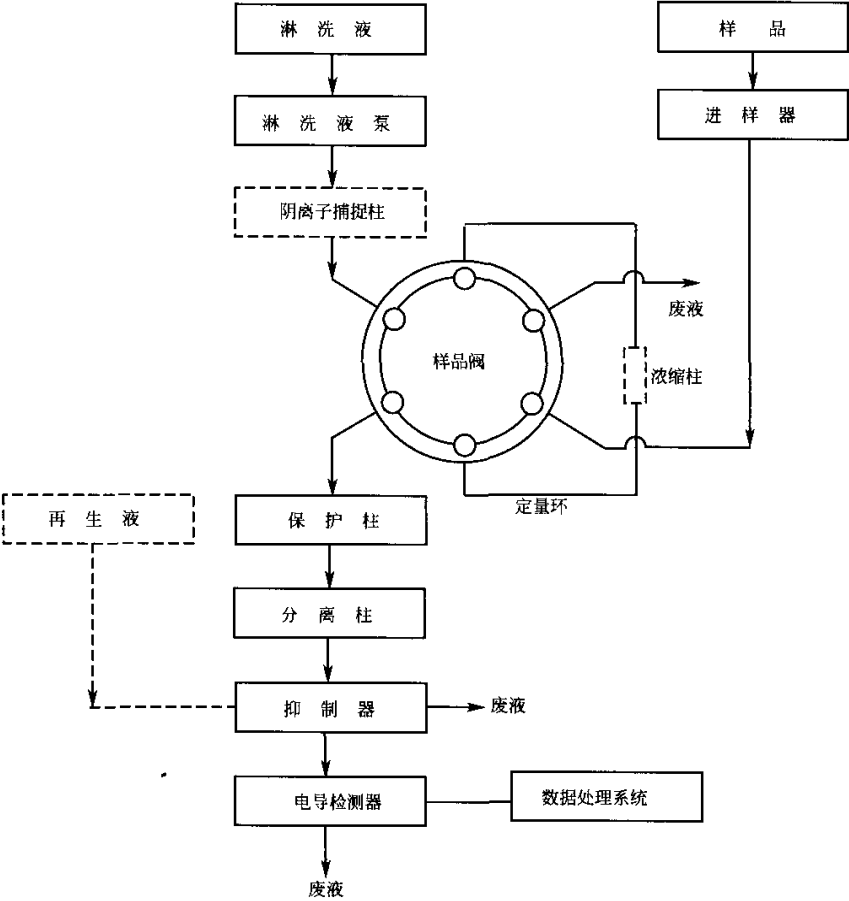


图 1 仪器工作原理和流程图

## 7 干扰

7.1 在离子色谱法中,当样品中某组分浓度非常高时,色谱图中会对应产生很大峰,掩盖其他组分的峰并造成干扰,这种干扰通常可根据其他阴离子浓度,适当稀释样品来减少干扰;或者通过预处理分离干扰离子的方法减少干扰。

7.2 由于无机化工产品品种较多,特别是重金属含量偏高时对分离柱的树脂永久性地吸附,使分离柱的吸附容量降低,以致损坏柱子,干扰测定。可按预处理的方法对柱子进行再生处理。

7.3 由于水的电导率低于淋洗液的电导率,试样中的水在淋洗时会在色谱图中产生一个峰值,参见附录B消除水负峰的技巧。

## 8 试剂和材料

### 8.1 淋洗液

根据所用分析柱的特性,参考分析柱使用说明书,选择适合的淋洗液。

### 8.2 再生液

根据所用抑制器及其使用方式,参考抑制器使用说明书,选择适合的再生液。

### 8.3 标准储备溶液

氟化物标准储备溶液:每毫升含氟(F)1.0 mg。

### 8.4 标准工作溶液

用移液管移取0.00 mL~10 mL的氟化物标准储备溶液(一个空白溶液和选取至少三个浓度水平的标准溶液),置于100 mL容量瓶中,用水稀释至刻度。此溶液应现用现配。

## 9 仪器、设备

### 9.1 离子色谱仪

9.1.1 淋洗液泵:泵接触流动相的部件应为非金属材料,且耐强酸、耐强碱。

9.1.2 保护柱:通常使用和分离柱一样的离子交换材料。

9.1.3 分析柱:对该标准规定的待测离子应达基线分离。

9.1.4 抑制器:电解自动再生微膜抑制器或其他抑制器。

9.1.5 电导检测器:可以进行温度补偿或自动调整量程。

9.1.6 浓缩柱、浓缩泵和阴离子捕捉柱(选择使用),样品定量环。

9.1.7 样品预处理柱( $H^+$ 柱)、 $R^-Ag^+$ :根据需要选用。

9.1.8 数据处理系统(色谱工作站):用于数据的记录、处理、存储等。

9.2 淋洗液贮液罐:聚丙烯材质,各种规格。

9.3 容量瓶:聚丙烯或高密度聚乙烯材质,各种规格。

9.4 一次性针筒微膜过滤器0.45  $\mu m$ (水相)。

## 10 分析步骤

### 10.1 仪器的准备

10.1.1 按照仪器使用说明书调试、准备仪器,平衡系统至基线平稳。选择合适的分析柱、抑制器及相应的工作条件。

10.1.2 检测器的量程是可调节的。分析所需的量程设定根据样品离子的浓度正确选择。

10.1.3 根据分析柱的性能、待测样品中阴离子含量等因素,选择合适的样品定量环进样,确定进样体积。

10.1.4 淋洗液经分析柱抑制器和电导池来平衡系统,直到基线稳定,并且使用分析柱说明书所推荐的

淋洗液使背景电导为  $18\ \mu\text{S}$  以内。平衡过程可在准备样品和标准溶液的过程完成。

### 10.2 标准工作溶液的配制

根据实际测定的氟离子浓度范围,适量移取氟化物标准储备溶液分别注入一组容量瓶中,用水稀释至刻度,配制成标准工作溶液。

### 10.3 标准工作曲线的绘制

测定空白溶液、标准工作溶液,记录色谱图上的出峰时间,确定氟离子的保留时间;以氟离子浓度为横坐标,以峰面积为纵坐标,绘制标准工作曲线或计算出回归方程,线性相关系数应大于 0.990(最好 0.999 以上)。

### 10.4 试样溶液的制备

#### 10.4.1 氟含量测定试样的制备

根据样品中实际氟离子的含量,量取一定量处理后的试验溶液,选择适宜的比例稀释。

#### 10.4.2 试样测定

用与测定标准工作溶液相同的测试条件,对试样溶液进行测定,根据被测氟离子的峰面积,由标准工作曲线确定氟离子浓度( $\text{mg/L}$ )。

## 11 结果计算

计算公式参见公式(C.1)。

附 录 A  
(资料性附录)  
去离子水脱气

A.1 仪器、设备

A.1.1 真空泵。

A.1.2 吸滤瓶:25 L。

A.2 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 B**  
**(资料性附录)**  
**消除水负峰的技巧**

**B.1 消除水负峰的技巧**

**B.1.1** 在样品中所用的淋洗液(即:和分析柱相对应浓度的碳酸钠和碳酸氢钠混合溶液)来调整背景电导,可以用以下两个不同的办法:

- a) 在分析前用淋洗液稀释试验溶液;
- b) 每 100 mL 试验溶液加入 1 mL 淋洗浓缩液(分析所用浓度的 100 倍)。

**B.1.2** 标准溶液按照上述的方法准备。使用水和淋洗浓缩液(100 : 1)配制空白来抵消存在的阴离子杂质。



附录 C  
(资料性附录)

测定牙膏工业用单氟磷酸钠中游离氟、结合氟和总氟含量分析示例

C.1 试剂和材料

- C.1.1 单氟磷酸钠:试剂级或相当纯度的。
- C.1.2 氟化钠:国家标准物质或相当纯度的。
- C.1.3 氢氧化钠:分析纯。
- C.1.4 流动相的准备: $c(\text{NaOH})=0.625\text{ g/L}$  溶液。

准确称取 0.625 g 氢氧化钠固体,加水溶解后装入 1 000 mL 的容量瓶中并用去离子水稀释至刻度,均匀后转入淋洗液储液罐中。此溶液一周内有效。

C.1.5 标准物质溶液的制备

C.1.5.1 标准储备液

用质量恒定的称量瓶按表 C.1 称取氟化钠、单氟磷酸钠标准品,用去离子水溶解,转移至 1 000 mL 容量瓶中,用去离子水稀释至刻度,摇匀。参照标准样浓度按表 C.2 进行配制,有效期 2 个月。

表 C.1 氟化钠和单氟磷酸钠的取样量

标准品	标准储备液/(g/L)	近似离子浓度/(mg/L)
氟化钠	0.221	100(氟离子)
单氟磷酸钠	1.469	1 000(单氟磷酸根)

C.1.5.2 标准工作溶液的制备

按表 C.2 分别配制标准工作溶液。

表 C.2 标准工作溶液的取样量 and 对应的浓度

标准品	氟化钠			单氟磷酸钠		
	标准 A	标准 B	标准 C	标准 A	标准 B	标准 C
标准储备液/(mL/100mL)	2.0	5.0	10.0	2.0	5.0	10.0
浓度/(mg/L)	2.0	5.0	10.0	20.0	50.0	100.0

C.2 仪器、设备

- C.2.1 离子色谱仪。
- C.2.2 分析柱(氢氧化物选择性可兼容梯度洗脱大容量阴离子交换柱)。
- C.2.3 移液管:2 mL、5 mL 和 10 mL。
- C.2.4 容量瓶:100 mL 和 1 000 mL。

C.3 分析步骤

C.3.1 试验溶液的制备

用质量恒定的称量瓶称取单氟磷酸钠样品 1.47 g,精确至 0.000 2 g,置于 100 mL 烧杯中,用去离子水溶解,全部转移至 1 000 mL 容量瓶中,用去离子水稀释至刻度,摇匀。用移液管取 5.0 mL 置于 100 mL 容量瓶中,用去离子水稀释至刻度,摇匀。

C.3.2 离子色谱测定条件

测定参数见表 C.3。仪器系统达到平衡,即可对标准工作溶液和样品进行进样分析。

表 C.3 离子色谱仪器测定条件参考值

检测模式	电导率
检测器量程	20 $\mu$ S
柱温	30 $^{\circ}$ C
ASRS 电流	85 mA
NaOH 淋洗液浓度	15 mN
进样量	25 $\mu$ L
流速	1.2 mL/min
运行时间	15 min

C.3.3 校正和样品分析

C.3.3.1 将 3 个标准工作溶液进行分析(分别进 1 针)。

C.3.3.2 作待分析离子浓度(mg/L)对峰面积的线性回归,公式为  $y=ax+b$ ,  $x$  轴为峰面积,  $y$  轴为分析离子浓度(mg/L),  $a$  为斜率,  $b$  为截距。如所得相关系数低于 0.995,则需重新配制标准并进样分析。

C.3.3.3 对样品进样分析(每个样品进 1 针)。

C.4 结果计算

设置积分条件参数,对采集到的谱图(见图 C.1)进行积分。

游离氟含量以氟(F)的质量分数  $w_1$  计,数值以%表示,按公式(C.1)计算:

$$w_1 = \frac{a_1 x + b_1}{\frac{m}{1\,000} \times \frac{5}{100} \times 10^6} \times 100 \dots\dots\dots (C.1)$$

结合氟含量以氟(F)的质量分数  $w_2$  计,数值以%表示,按公式(C.2)计算:

$$w_2 = \frac{(a_2 x + b_2) \times 0.193\,9}{\frac{m}{1\,000} \times \frac{5}{100} \times 10^6} \times 100 \dots\dots\dots (C.2)$$

总氟含量以氟(F)的质量分数  $w_3$  计,数值以%表示,按公式(C.3)计算:

$$w_3 = w_1 + w_2 \dots\dots\dots (C.3)$$

式中:

$a_1, a_2$ ——氟离子和单氟磷酸根标准工作曲线的斜率;

$b_1, b_2$ ——氟离子和单氟磷酸根标准工作曲线的截距;

$x$ ——样品的氟离子或单氟磷酸根峰面积;

$m$ ——试料的质量数值,单位为克(g);

0.193 9——单氟磷酸根含量换算成氟含量的系数。

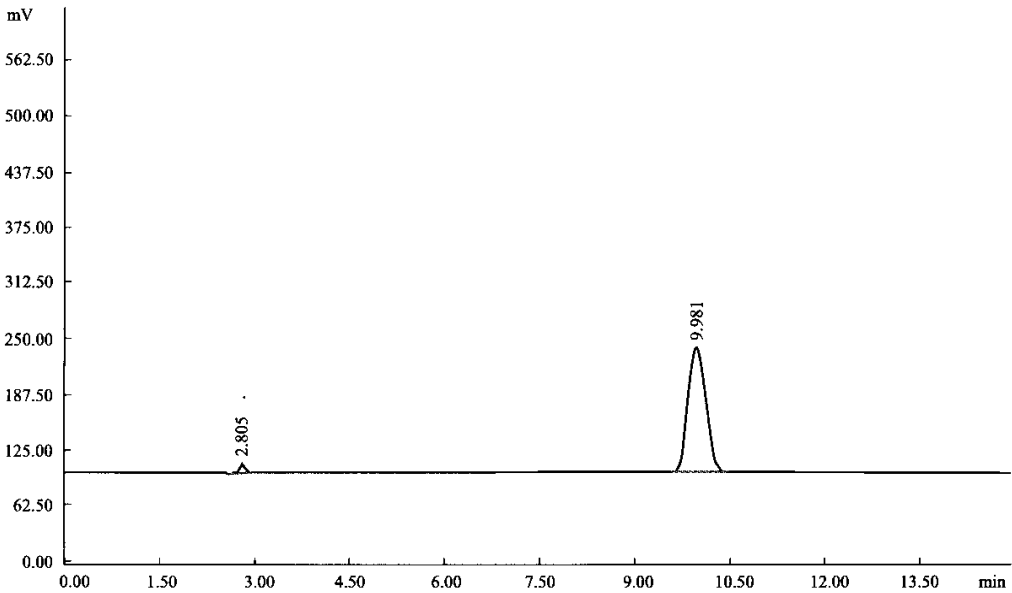


图 C.1 氟离子和单氟磷酸根离子的色谱图

中华人民共和国  
化工行业标准  
无机化工产品中氟含量测定  
离子色谱法

HG/T 4199—2011

出版发行:化学工业出版社

(北京市东城区青年湖南街13号 邮政编码100011)

化学工业出版社印刷厂

880mm×1230mm 1/16 印张 $\frac{3}{4}$  字数21千字

2012年6月北京第1版第1次印刷

书号:155025·1207

---

购书咨询:010-64518888

售后服务:010-64518899

网址:<http://www.cip.com.cn>

凡购买本书,如有缺损质量问题,本社销售中心负责调换。

---

定价:12.00元

版权所有 违者必究