

# DZ

## 中华人民共和国地质矿产行业标准

DZ/T 0064.1~0064.80—93

---

### 地下水水质检验方法

1993-02-27 发布

1993-10-01 实施

中华人民共和国地质矿产部 发布

地下水水质检验方法

DZ/T 0064.51-93

离子色谱法测定氯离子、  
氟离子、溴离子、硝酸根和硫酸根

1 主题内容与适用范围

本标准规定了离子色谱法测定氯离子、氟离子、溴离子、硝酸根和硫酸根的方法。

本标准适用于地下水中氯离子、氟离子、溴离子、硝酸根和硫酸根的测定。进样 $100\mu\text{L}$ 时,本方法的最低检测浓度(mol/L)为 $\text{Cl}^-0.1$ 、 $\text{SO}_4^{2-}0.2$ 、 $\text{NO}_3^-0.02$ 、 $\text{F}^-0.006$ 、 $\text{Br}^-0.03$ 。检测上限(mg/L)为 $\text{Cl}^-12.0$ 、 $\text{SO}_4^{2-}12.0$ 、 $\text{NO}_3^-10.0$ 、 $\text{F}^-1.0$ 、 $\text{Br}^-1.6$ 。

2 方法提要

水样注入仪器后,在淋洗液的携带下,流经填充了低容量阴离子交换树脂的分离柱。由于待测离子的离子半径大小、电荷多少和其它性质的不同,它们对阴离子交换树脂的亲合力各异,故在淋洗液和交换树脂之间的分配系数也不相同。在分离柱中,经过多次洗脱与交换后,按 $\text{F}^-$ 、 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{Br}^-$ 、 $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ 的顺序依次被分离出来,然后流过阴离子抑制柱以降低溶液的背景电导,最后通过电导检测器,依次对它们进行测量。从同样条件下绘制的标准曲线上,即可求出水样中 $\text{F}^-$ 、 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{Br}^-$ 、 $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ 的含量。

3 仪器

3.1 离子色谱仪。

3.2 双笔记录仪。

3.3 仪器工作条件。

3.3.1 阴离子保护柱。

3.3.2 阴离子分离柱。

3.3.3 阴离子抑制柱。

3.3.4 淋洗液流速 $2.3\text{mL}/\text{min}$ 。

3.3.5 抑制溶液流速 $3.0\text{mL}/\text{min}$ 。

3.3.6  $10\mu\text{S}$ 测 $\text{Br}^-$ 、 $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ ;  $30\mu\text{S}$ 测 $\text{F}^-$ 、 $\text{Cl}^-$ 。

4 试剂

标准溶液和淋洗液均采用电导率 $<1\mu\text{S}/\text{cm}$ 的重蒸馏水或去离子水配制。

4.1 氟离子标准溶液:称取干燥的氟化钠( $\text{NaF}$ ) $0.442\text{g}$ 溶于少量水中,移入 $200\text{mL}$ 容量瓶中,以重蒸馏水定容。此溶液 $1\text{mL}$ 含 $1.0\text{mg}$ 氟离子。

4.2 氯离子标准溶液:称取在 $500^\circ\text{C}$ 灼烧 $1\text{h}$ 的氯化钠( $\text{NaCl}$ ) $0.329\text{g}$ ,溶于少量水中,移入 $200\text{mL}$ 容量瓶中,以重蒸馏水定容。此溶液 $1\text{mL}$ 含 $1.0\text{mg}$ 氯离子。

4.3 溴离子标准溶液:称取在 $100\sim 105^\circ\text{C}$ 烘干 $1\text{h}$ 的溴化钾( $\text{KBr}$ ) $0.297\text{g}$ ,溶于少量水中,移入 $200\text{mL}$ 容量瓶中,以重蒸馏水定容。此溶液 $1\text{mL}$ 含 $1.0\text{mg}$ 溴离子。

4.4 硝酸根标准溶液:称取在100℃烘干1h的硝酸钾(KNO<sub>3</sub>)0.3261g,溶于少量水中,移入200mL容量瓶中,以重蒸馏水定容。此溶液1mL含1.0mg硝酸根。

4.5 硫酸根标准溶液:称取在105℃烘干1h的硫酸钾(K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)0.3628g,溶于少量水中,移入200mL容量瓶中,以重蒸馏水定容。此溶液1mL含1.0mg硫酸根。

4.6 淋洗液:称取碳酸氢钠(NaHCO<sub>3</sub>)2.5203g,溶于适量水中,另称取无水碳酸钠(Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>)2.6498g,溶于适量水中,将上述两种溶液倒入10L塑料桶中(事先在10L处作好标记),以重蒸馏水冲稀至标线。

4.7 抑制溶液:量取硫酸( $\rho=1.84\text{g/mL}$ )13.9mL,在不断搅拌下,慢慢倒入100mL水中,然后移入20L塑料桶中(事先在20L处作好标记),以重蒸馏水稀释至标线。

## 5 分析步骤

### 5.1 样品分析

按离子色谱仪工作条件,将仪器准备好,待基线稳定后,用注射器注入2~3mL水样,待F<sup>-</sup>、Cl<sup>-</sup>峰出完后,将量程调整以测定Br<sup>-</sup>、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>,待SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>峰出完后,再将仪器量程调整至开始状态,然后再进行下一个样品的测定。根据记录的各离子峰高,减去空白,从相应的标准曲线上即可求出水样中F<sup>-</sup>、Cl<sup>-</sup>、Br<sup>-</sup>、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>的含量。

### 5.2 空白试验

用重蒸馏水代替样品,按5.1的测定条件进行测定。

### 5.3 标准曲线的绘制

依下表分别吸取适量的氟离子标准溶液(4.1)、氯离子标准溶液(4.2)、溴离子标准溶液(4.3)、硝酸根标准溶液(4.4)和硫酸根标准溶液(4.5)配制成五种阴离子的混合标准系列。

	混合标准系列的质量浓度,mg/L				
	1	2	3	4	5
F <sup>-</sup>	0.05	0.10	0.20	0.50	1.00
Cl <sup>-</sup>	0.6	1.2	2.4	6.0	12.0
Br <sup>-</sup>	0.08	0.16	0.32	0.80	1.60
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0.5	1.0	2.0	5.0	10.0
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	0.6	1.2	2.4	6.0	12.0

然后按5.1的测定条件进行测定,记录各离子的峰高,并减去空白,然后绘制F<sup>-</sup>、Cl<sup>-</sup>、Br<sup>-</sup>、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>的浓度—峰高标准曲线。

## 6 分析结果的计算

按下式分别计算各离子的质量浓度:

$$\rho(\text{mg/L}) = A \cdot D$$

式中: $\rho$ ——水样中Cl<sup>-</sup>(或F<sup>-</sup>、Br<sup>-</sup>、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>)的质量浓度,mg/L;

A——从Cl<sup>-</sup>(或F<sup>-</sup>、Br<sup>-</sup>、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>)的标准曲线上查得的水样中相应离子的含量,mg/L;

D——水样稀释倍数。

## 7 精密度和准确度

因仪器型号不同,方法的精密度和准确度数值会有差异。

利用 Dionex-14 型离子色谱仪,对  $\text{Cl}^-$ 、 $\text{F}^-$ 、 $\text{Br}^-$ 、 $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$  含量(mg/L)依次为 1.2,0.2,0.2,0.5,1.2 的混合溶液,进行 9 次平行测定,其相对标准偏差(%)分别为 1.24,0.67,2.97,0.71,0.35;当加入标准量(mg/L)为  $\text{Cl}^-$  1.6,  $\text{F}^-$  1.0,  $\text{Br}^-$  0.20,  $\text{NO}_3^-$  0.5,  $\text{SO}_4^{2-}$  4.0 时,其加标回收率(%)  $\text{Cl}^-$  101~104,  $\text{F}^-$  85~103,  $\text{Br}^-$  95~103,  $\text{NO}_3^-$  95~103,  $\text{SO}_4^{2-}$  97~105。

四个实验室,分析统一分发的同一标准样品,室间总相对标准偏差为  $\text{SO}_4^{2-}$  2.2%,  $\text{NO}_3^-$  9.1%,  $\text{F}^-$  8.3%;相对误差为  $\text{SO}_4^{2-}$  +1.2%,  $\text{NO}_3^-$  -0.63%,  $\text{F}^-$  +1%。

**附 录 A**  
**标准的有关说明**  
(参考件)

A1 增加淋洗的浓度,能缩短各离子的保留时间,但对每种离子的影响程度不同,保留时间长的  $\text{SO}_4^{2-}$ ,缩短时间的幅度较大;而保留时间短的  $\text{F}^-$ ,缩短的幅度就比较小。增加淋洗液的流量,也会产生上述情况,但变化程度较小。因此,通过改变淋洗液的浓度和流量,可以改变色谱图形,从而选择灵敏度高,分辨率好,速度快的最佳分析条件。但应注意不同的柱子对淋洗液的组成和浓度有不同的要求。

A2 测定水样时,如果发现水峰干扰氟离子或氯离子的测定时,可取 5.0mL 水样置于 10mL 干烧杯中,加入混合溶液  $[c(\text{NaHCO}_3)=0.15\text{mol/L}+c(\text{Na}_2\text{CO}_3)=0.125\text{mol/L}]/0.1\text{mL}$ ,混匀后再注入仪器进行测定。标准系列也要同样处理。这样就能基本上消除水峰的干扰。当水样中离子浓度很高时,需要稀释以后才能测定,这时水样和标准系列都用淋洗液稀释也能消除水峰的干扰。

A3 水样中待测离子含量很高时,要稀释较大倍数才能测定,这样五种离子不可能一次测出,要另进一次未稀释的水样,以测定含量低的离子(如  $\text{Br}^-$ )。另外,采用较大的主机量程(100 $\mu\text{S}$ ),也可以扩大测量范围。

**附加说明:**

本标准由地质矿产部提出。

本标准由地质矿产部水文地质工程地质研究所归口。

本标准由北京水文地质公司负责起草。

本标准主要起草人鄢龙喜、唐秀珍。