

中华人民共和国地质矿产行业标准

DZ/T 0064.28—2021

代替 DZ/T 0064.28-1993

地下水质分析方法 第28部分：钾、钠、锂和铵量的测定 离子色谱法

Methods for analysis of groundwater quality
—Part28: Determination of potassium, sodium, lithium, ammonium content
—Ion chromatography

2021 - 02 - 22 发布

2021 - 07 - 01 实施

中华人民共和国自然资源部

发布

前 言

DZ/T 0064《地下水水质分析方法》分为85个部分：

- 第1部分：一般要求
- 第2部分：水样的采集和保存
- 第3部分：温度的测定 温度计（测温仪）法
- 第4部分：色度的测定 铂-钴标准比色法
- 第5部分：pH值的测定 玻璃电极法
- 第6部分：电导率的测定 电极法
- 第7部分：Eh值的测定 电位法
- 第8部分：悬浮物的测定 重量法
- 第9部分：溶解性固体总量的测定 重量法
- 第10部分：砷量的测定 二乙基二硫代氨基甲酸银分光光度法
- 第11部分：砷量的测定 氢化物发生-原子荧光光谱法
- 第12部分：钙和镁量的测定 火焰原子吸收分光光度法
- 第13部分：钙量的测定 乙二胺四乙酸二钠滴定法
- 第14部分：镁量的测定 乙二胺四乙酸二钠滴定法
- 第15部分：总硬度的测定 乙二胺四乙酸二钠滴定法
- 第17部分：总铬和六价铬量的测定 二苯碳酰二肼分光光度法
- 第18部分：总铬和六价铬量的测定 催化极谱法
- 第20部分：铜、铅、锌、镉、镍和钴量的测定 螯合树脂交换富集-火焰原子吸收分光光度法
- 第21部分：铜、铅、锌、镉、镍、铬、钼和银量的测定 无火焰原子吸收分光光度法
- 第22部分：铜、铅、锌、镉、锰、铬、镍、钴、钒、锡、铍和钛量的测定 电感耦合等离子体发射光谱法
- 第23部分：铁量的测定 二氮杂菲分光光度法
- 第24部分：铁量的测定 硫氰酸盐分光光度法
- 第25部分：铁量的测定 火焰原子吸收分光光度法
- 第26部分：汞量的测定 冷原子吸收分光光度法
- 第27部分：钾和钠量的测定 火焰发射光谱法
- 第28部分：钾、钠、锂和铵量的测定 离子色谱法
- 第29部分：锂量的测定 火焰发射光谱法
- 第30部分：锂量的测定 火焰原子吸收分光光度法
- 第31部分：锰量的测定 过硫酸铵分光光度法
- 第32部分：锰量的测定 火焰原子吸收分光光度法
- 第33部分：钼量的测定 催化极谱法
- 第36部分：铷和铯量的测定 火焰发射光谱法
- 第37部分：硒量的测定 催化极谱法
- 第38部分：硒量的测定 氢化物发生-原子荧光光谱法
- 第39部分：锑量的测定 火焰发射光谱法
- 第42部分：钙、镁、钾、钠、铝、铁、锶、钡和锰量的测定 电感耦合等离子体发射光谱法
- 第43部分：酸度的测定 滴定法
- 第44部分：硼量的测定 H酸-甲亚胺分光光度法
- 第45部分：硼量的测定 甘露醇碱滴定法

- 第46部分：溴化物的测定 溴酚红分光光度法
- 第47部分：游离二氧化碳的测定 滴定法
- 第48部分：侵蚀性二氧化碳的测定 滴定法
- 第49部分：碳酸根、重碳酸根和氢氧根的测定 滴定法
- 第50部分：氯化物的测定 银量滴定法
- 第51部分：氯化物、氟化物、溴化物、硝酸盐和硫酸盐的测定 离子色谱法
- 第52部分：氰化物的测定 吡啶-吡啶啉酮分光光度法
- 第53部分：氟化物的测定 茜素络合物分光光度法
- 第54部分：氟化物的测定 离子选择性电极法
- 第55部分：碘化物的测定 催化还原分光光度法
- 第56部分：碘化物的测定 淀粉分光光度法
- 第57部分：氨氮的测定 纳氏试剂分光光度法
- 第58部分：硝酸盐的测定 二磺酸酚分光光度法
- 第59部分：硝酸盐的测定 紫外分光光度法
- 第60部分：亚硝酸盐的测定 分光光度法
- 第61部分：磷酸盐的测定 磷钼钼蓝分光光度法
- 第62部分：硅酸的测定 硅钼黄分光光度法
- 第63部分：硅酸的测定 硅钼蓝分光光度法
- 第64部分：硫酸盐的测定 乙二胺四乙酸二钠-钡滴定法
- 第65部分：硫酸盐的测定 比浊法
- 第66部分：硫化物的测定 碘量法
- 第67部分：硫化物的测定 对氨基二甲基苯胺分光光度法
- 第68部分：耗氧量的测定 酸性高锰酸钾滴定法
- 第69部分：耗氧量的测定 碱性高锰酸钾滴定法
- 第70部分：耗氧量的测定 重铬酸钾滴定法
- 第71部分： α -六六六、 β -六六六、 γ -六六六、 δ -六六六、六氯苯、p,p'-滴滴伊、p,p'-滴滴涕、o,p'-滴滴涕和p,p'-滴滴涕的测定 气相色谱法
- 第72部分：敌敌畏、甲拌磷、乐果、甲基对硫磷、马拉硫磷、毒死蜱和对硫磷的测定 气相色谱法
- 第73部分：挥发性酚的测定 4-氨基安替吡啉分光光度法
- 第74部分：氦气、氢气、氧气、氩气、氮气、甲烷、一氧化碳、二氧化碳和硫化氢的测定 气相色谱法
- 第75部分：镭和钍放射性的测定 射气法
- 第76部分：总 α 和总 β 放射性的测定 放射化学法
- 第77部分： ^{18}O 的测定 $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O}$ 平衡-气体同位素质谱法
- 第78部分：氡的测定 金属锌还原—气体同位素质谱法
- 第79部分：氡的测定 放射化学法
- 第80部分：锂、铷、铯等40个元素量的测定 电感耦合等离子体质谱法
- 第81部分：汞量的测定 原子荧光光谱法
- 第82部分：钠量的测定 火焰原子吸收分光光度法
- 第83部分：铜、锌、镉、镍和钴量的测定 火焰原子吸收分光光度法
- 第84部分：锶量的测定 火焰原子吸收分光光度法
- 第85部分：挥发性酚的测定 流动注射在线蒸馏法
- 第86部分：氰化物的测定 流动注射在线蒸馏法
- 第87部分： ^{13}C 的测定 在线磷酸酸解-气体同位素质谱法
- 第88部分： ^{14}C 的测定 合成苯-液体闪烁计数法
- 第89部分：氡的测定 在线高温热转换-气体同位素质谱法
- 第90部分： ^{18}O 的测定 在线 $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O}$ 平衡-气体同位素质谱法

——第91部分：二氯甲烷、氯乙烯、1,1-二氯乙烷等24种挥发性卤代烃类化合物的测定 吹扫捕集/气相色谱-质谱法

本部分为 DZ/T 0064 的第 28 部分。

本部分按照 GB/T 1.1—2009 和 GB/T 20001.4-2015 给出的规则起草。

本部分代替 DZ/T 0064.28—1993《地下水质检验方法 离子色谱法测定钾、钠、锂和铵》。

本部分与 DZ/T 0064.28—1993 相比，主要变化如下：

- 标准名称改为“地下水质分析方法 第 28 部分：钾、钠、锂和铵量的测定 离子色谱法”；
- 以检出限和定量限代替最低检测浓度,并且采用表格的方式表述；
- 增加了前言、规范性引用文件、质量保证和控制等内容；
- 修改了试剂配制过程、分析步骤、计算公式、附录等；
- 增加了资料性附录的内容。

本部分由中华人民共和国自然资源部提出。

本部分由全国自然资源与国土空间规划标准化技术委员会归口。

本部分起草单位：中国地质科学院水文地质环境地质研究所。

本部分主要起草人：桂建业、贾娜。

本部分所代替标准的历次版本发布情况为：

- DZ/T 0064.28—1993。

地下水水质分析方法
第 28 部分：钾、钠、锂和铵量的测定
离子色谱法

1 范围

DZ/T 0064的本部分规定了离子色谱法测定地下水中钾、钠、锂和铵离子的方法。
DZ/T 0064的本部分适用于地下水资源调查、评价、监测和利用等水样中钾、钠、锂和铵离子的测定。
本方法在进样量 100 μL 时，钾、钠、锂和铵的检出限、定量限和测定范围见表 1。

表1 检出限、定量限及测定范围

元素	检出限/(mg/L)	定量限/(mg/L)	测定范围/(mg/L)
钾	0.015	0.05	0.05 ～2.0
钠	0.015	0.05	0.05 ～10.0
锂	0.0015	0.005	0.005～0.10
铵	0.015	0.05	0.05 ～1.0

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 分析实验室用水规格和试验方法
DZ/T 0130 地质矿产实验室测试质量管理规范

3 原理

由于钾、钠、锂、铵四种阳离子的结构不同，对低交换容量的阳离子交换树脂的亲合力也不相同，因此，它们在淋洗液和交换树脂之间的分配系数存在着差异。当水样注入仪器后，在淋洗液的携带下，流经阳离子分离柱，最后按Li⁺、Na⁺、NH₄⁺、K⁺的顺序依次被分离，然后流过阳离子抑制柱以降低淋洗液的背景电导，最后通过电导检测器，依次对它们进行测量并记录峰高（或峰面积），离子浓度与峰高（或峰面积）成线性关系，以相对保留时间和峰高（或峰面积）进行定性和定量测定。

4 试剂或材料

除非另有说明，分析时均使用符合国家标准的优级纯或基准试剂。

4.1 纯水，符合 GB/T 6682 规定的二级水。

4.2 盐酸($\rho_{20}=1.19$ g/mL)。

4.3 盐酸溶液 (1+1) 。

4.4 锂标准贮备溶液[$\rho(\text{Li}^+)=1\,000.0$ mg/L]: 称取碳酸锂(Li_2CO_3)1.0648 g, 加少许纯水湿润, 逐滴加入盐酸溶液(4.3), 使碳酸锂完全溶解后, 再过量两滴。移入 200 mL 容量瓶中, 以纯水定容。

4.5 锂标准中间溶液[$\rho(\text{Li}^+)=10.0$ mg/L]: 吸取锂标准贮备溶液 (4.4) 10.0 mL 于 1 000 mL 容量瓶中, 用纯水定容至刻度。

4.6 锂标准使用溶液[$\rho(\text{Li}^+)=1.0$ mg/L]: 吸取锂标准中间溶液 (4.5) 10.0 mL 于 100 mL 容量瓶中, 用纯水定容至刻度。

4.7 钠标准贮备溶液[$\rho(\text{Na}^+)=1\,000.0$ mg/L]: 称取在 500 °C 灼烧 1 h 的氯化钠 0.5084 g 溶于少量纯水中, 移入 200 mL 容量瓶中, 以纯水定容, 转移至塑料瓶保存。

4.8 钠标准使用溶液[$\rho(\text{Na}^+)=100.0$ mg/L]: 吸取钠标准贮备溶液 (4.7) 10.0 mL 于 100 mL 容量瓶中, 用纯水定容至刻度。

4.9 铵标准贮备溶液[$\rho(\text{NH}_4^+)=1\,000.0$ mg/L]: 称取氯化铵(NH_4Cl)0.5931 g 溶于少量纯水中, 移入 200 mL 容量瓶中, 以纯水定容。现用现配。

4.10 铵标准中间溶液[$\rho(\text{NH}_4^+)=100.0$ mg/L]: 吸取铵标准贮备溶液 (4.9) 10.0 mL 于 100 mL 容量瓶中, 用纯水定容至刻度。注: 此溶液应现配现用。现用现配。

4.11 铵标准使用溶液[$\rho(\text{NH}_4^+)=10.0$ mg/L]: 吸取铵标准中间溶液 (4.10) 10.0 mL 于 100 mL 容量瓶中, 用纯水定容至刻度。注: 此溶液应现配现用。现用现配。

4.12 钾标准贮备溶液[$\rho(\text{K}^+)=1\,000.0$ mg/L]: 称取经 105 °C 烘干 1 h 的硫酸钾 0.4457 g 溶于少量纯水中, 移入 200 mL 容量瓶中, 以纯水定容, 转移至塑料瓶保存。

4.13 钾标准中间溶液[$\rho(\text{K}^+)=200.0$ mg/L]: 吸取钾标准贮备溶液 (4.12) 20.0 mL 于 100 mL 容量瓶中, 用纯水定容至刻度。

4.14 钾标准使用溶液[$\rho(\text{K}^+)=20.0$ mg/L]: 吸取钾标准中间溶液 (4.13) 10.0 mL 于 100 mL 容量瓶中, 用纯水定容至刻度。

4.15 淋洗液[$c(\text{HCl})=0.005$ mol/L]: 吸取盐酸(4.2)4.2 mL, 用纯水稀释至 10 L。

4.16 抑制溶液[$\rho(\text{CH}_3)_4\text{NOH}=3$ g/L]: 量取四甲基氢氧化铵 [$(\text{CH}_3)_4\text{NOH}$] 溶液 (100g/L) 240 mL, 用纯水稀释至 8 000 mL。

5 仪器设备

5.1 离子色谱仪。

5.2 阳离子保护柱和分离柱。

5.3 阳离子抑制柱。

6 试验步骤

6.1 样品测定

启动仪器，按仪器工作条件将仪器调至最佳状态。待基线稳定后，用注射器注入1 mL ~2 mL待测样品（样品量大于定量环3倍以上），待所有峰出完后，即可进行下一个样品的测定。根据记录的各离子的峰高或峰面积，从校准曲线上求得各离子的含量。

6.2 校准曲线的绘制

6.2.1 分别吸取锂标准使用溶液(4.6)、钠标准使用溶液（4.8）、铵标准使用溶液（4.11）和钾标准使用溶液（4.14）0 mL，1.0 mL，2.0 mL，4.0 mL，10.0 mL 和 20.0 mL 于一系列 200 mL 容量瓶中，用纯水定容至刻度。此混合标准系列的质量浓度为：

- a) Li^+ : 0 mg/L, 0.005 mg/L, 0.010 mg/L, 0.020 mg/L, 0.050 mg/L, 0.10 mg/L;
- b) Na^+ : 0 mg/L, 0.50 mg/L, 1.00 mg/L, 2.00 mg/L, 5.00 mg/L, 10.00 mg/L;
- c) NH_4^+ : 0 mg/L, 0.05 mg/L, 0.10 mg/L, 0.20 mg/L, 0.50 mg/L, 1.00 mg/L;
- d) K^+ : 0 mg/L, 0.10 mg/L, 0.20 mg/L, 0.40 mg/L, 1.00 mg/L, 2.00 mg/L。

6.2.2 按 6.1 的步骤进行测定，记录各离子的峰高或峰面积，以各离子的质量浓度为横坐标，峰高或峰面积为纵坐标绘制校准曲线。

7 试验结果处理

按公式（1）计算各离子的质量浓度。

$$\rho(B) = \rho_1 \times D \dots\dots\dots (1)$$

式中：

$\rho(B)$ ——水样中 K^+ (或 Na^+ 、 NH_4^+ 和 Li^+)的质量浓度，单位为毫克每升（mg/L）；

ρ_1 ——从校准曲线上查得的试样中 K^+ （或 Na^+ 、 NH_4^+ 和 Li^+ ）的质量浓度，单位为毫克每升（mg/L）；

D ——水样的稀释倍数。

8 精密度和准确度

对含锂0.05 mg/L、钠2.0 mg/L、铵0.2 mg/L和钾0.5 mg/L的人工合成溶液，进行八次平行测定，其相对标准偏差分别为：锂0.97%、钠0.79%、铵3.3%、钾1.56%。当标准加入量为锂 0.01 mg/L、钠1.50 mg/L、铵0.15 mg/L、钾0.4 mg/L时，回收率分别为：锂95%~104%、钠95%~102%，铵93%~110%、钾97%~104%。

9 质量保证和控制

9.1 每批样品（一般 20 个样品为一批）至少做 1 个纯水空白试验，结果应小于分析方法的定量限。

9.2 每测定 10 个样品后，需要测定标准系列中中间溶液，测定结果的相对偏差应小于 5%，否则应重新绘制校准曲线。

9.3 每批样品应插入标准物质或以加标回收的方式进行准确度控制，具体要求按 DZ/T 0130 中“水样分析”部分准确度控制的有关规定执行。

9.4 每批样品随机抽取 20%的试样作为检查分析样，分析结果需符合 DZ/T 0130 中“水样分析”部分精密度控制的规定。

附 录 A
(资料性附录)
标准的有关说明

A.1 水样经过离子交换,其他元素不干扰 K^+ 、 Na^+ 、 Li^+ 、 NH_4^+ 的测定,在分析条件下, Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 不被洗脱。但 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 在分离柱积累过多时,将影响分离柱的交换效率。因此,分离柱在使用一段时间后,需用 HNO_3 溶液[$c(HNO_3)=0.2\text{ mol/L}$]淋洗 15 min~20 min,然后用纯水洗 30 min,这时 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 和一些亲合力大的阳离子被洗脱下来。分离柱的效率得到恢复。在进行上述操作时,要将抑制柱从分离柱上取下来,使分离柱的废液直接流入烧杯。洗完后,再将抑制柱接上。

A.2 进样后,有时出现 Li^+ 、 Na^+ 、 NH_4^+ 、 K^+ 的负峰,可能是由于背景电导太高。此时可检查抑制溶液的浓度是否符合要求。如果浓度没有问题,可加大抑制液流量(必要时也可以降低淋洗液流量),以便更好地抑制淋洗液,得到正常的阳离子峰。

A.3 某些新型色谱柱可以在一定条件下将 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 和一些亲合力大的阳离子与被测物一起被洗脱下来并且分离较好,亦可被采用。

A.4 若样品较脏或者含有肉眼可见物,应增加样品过滤步骤,即采用 $0.45\text{ }\mu\text{m}$ 以下的滤膜过滤水样,以避免水样中的悬浮物或观察不出的颗粒物堵塞色谱柱,从而充分保证样品的分析结果的可靠性。

A.5 某些色谱柱适合用甲烷磺酸或其它溶液做淋洗液,若可以较好地对目标物进行分离也可以使用;某些抑制器可以采用其它抑制溶液或者不需要外加抑制溶液,若可以使淋洗液背景得到有效抑制也可以使用。