

中华人民共和国地质矿产行业标准

DZ/T 0064.51—2021

代替 DZ/T 0064.51-1993

地下水质分析方法
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

Methods for analysis of groundwater quality
—Part 51: Determination of chloride, fluoride, bromide, nitrate and sulfate
—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：锑量的测定 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 51 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 0064.51—1993《地下水质检验方法 氯离子、氟离子、溴离子、硝酸根和硫酸根测定 离子色谱法》。

本部分与 DZ/T 0064.51—1993 相比，主要变化如下：

——标准名称改为“地下水质分析方法 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”，并统一修改了全文中被测物质的称谓。

——增加了前言、规范性引用文件、质量保证和控制等内容；

——以检出限和定量限代替最低检测质量，并采用表格形式表述；

——修改了试剂配制过程、修改了分析步骤、修改了计算公式、附录等；修订了精密度和准确度；

——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、赵国兴。

本部分所代替标准的历次版本发布情况为：

——DZ/T 0064.51—1993。

地下水水质分析方法

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

警示——使用本部分的人员应有正规实验室工作的实践经验。本部分并未指出所有可能的安全问题。使用者有责任采取适当的的安全和健康措施，并保证符合国家有关法规规定的条件。

1 范围

DZ/T 0064的本部分规定了离子色谱法测定地下水中氯化物、氟化物、溴化物、硝酸盐和硫酸盐的方法。

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氯化物、氟化物、溴化物、硝酸盐和硫酸盐的测定。

本方法在进样量 50 μL 时，氯化物、氟化物、溴化物、硝酸盐和硫酸盐（分别以 Cl^- 、 F^- 、 Br^- 、 NO_3^- 和 SO_4^{2-} 计）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

测定元素	检出限 mg/L	定量限 mg/L	测定范围 mg/L
氯化物 (Cl^-)	0.06	0.5	0.5～50.0
氟化物 (F^-)	0.03	0.1	0.1～20.0
溴化物 (Br^-)	0.06	0.2	0.2～20.0
硝酸盐 (NO_3^-)	0.02	0.1	0.1～50.0
硫酸盐 (SO_4^{2-})	0.1	0.3	0.3～50.0

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

水样中待测离子随淋洗液进入离子色谱交换柱系统（一般由保护柱和分离柱组成），根据分离柱对各离子的不同的亲和度进行分离，已分离的离子流经抑制器（或抑制柱），背景电导被降低，离子信号得到增强，最后经过电导检测器检测，以保留时间定性，以峰高或峰面积定量。

4 试剂或材料

除非另有说明，在分析中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 氯化物标准贮备溶液 $[\rho(\text{Cl}^-)=1\,000.0\text{ mg/L}]$ ：称取在 500 °C 灼烧 1 h 的氯化钠 (NaCl) 0.3297 g，溶于少量纯水中，移入 200 mL 容量瓶中，用纯水定容至刻度。

4.3 氟化物标准贮备溶液 $[\rho(\text{F}^-)=1\,000.0\text{ mg/L}]$ ：称取干燥的氟化钠 (NaF) 0.4420 g，溶于少量纯水中，移入 200 mL 容量瓶中，用纯水定容至刻度，然后转移至聚乙烯瓶中保存。

4.4 溴化物标准贮备溶液 $[\rho(\text{Br}^-)=1\,000.0\text{ mg/L}]$ ：称取在 100 °C~105 °C 烘干 1 h 的溴化钾 (KBr) 0.2979 g，溶于少量纯水中，移入 200 mL 容量瓶中，用纯水定容至刻度。

4.5 硝酸盐标准贮备溶液 $[\rho(\text{NO}_3^-)=1\,000.0\text{ mg/L}]$ ：称取在 100 °C 烘干 1 h 的硝酸钾 (KNO_3) 0.3261 g，溶于少量纯水中，移入 200 mL 容量瓶中，用纯水定容至刻度。

4.6 硫酸盐标准贮备溶液 $[\rho(\text{SO}_4^{2-})=1\,000.0\text{ mg/L}]$ ：称取在 100 °C 烘干 1 h 的硫酸钾 (K_2SO_4) 0.3628 g，溶于少量纯水中，移入 200 mL 容量瓶中，用纯水定容至刻度。

4.7 氯化物、氟化物、溴化物、硝酸盐和硫酸盐混合标准使用溶液 $[\rho(\text{B}^-)=100.0\text{ mg/L}]$ ：分别吸取氯化物、氟化物、溴化物、硝酸盐和硫酸盐标准贮备液 (4.2, 4.3, 4.4, 4.5, 4.6) 100.0 mL 于 1 000 mL 容量瓶中，用纯水定容至刻度。

4.8 碳酸氢钠 $[c(\text{NaHCO}_3)=1.7\text{ mmol/L}]$ -碳酸钠 $[c(\text{Na}_2\text{CO}_3)=1.8\text{ mmol/L}]$ 混合淋洗液：称取 0.5712 g 碳酸氢钠 (NaHCO_3) 和 0.7632 g 碳酸钠 (Na_2CO_3)，溶于纯水中，并用纯水稀释到 4 000 mL。

5 仪器设备

5.1 离子色谱仪。

5.2 阴离子保护柱及分离柱。

5.3 阴离子抑制器。

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整好，待基线稳定后，用注射器注入过量水样（大于定量环体积 3 倍以上），待各离子出峰完成后，即可进行下一个样品的测定。根据软件记录的各离子的峰面积（或峰高），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 吸取氯化物、氟化物、溴化物、硝酸盐和硫酸盐混合标准使用溶液 (4.7) 0 mL, 0.10 mL, 0.30 mL, 0.50 mL, 1.00 mL, 2.00 mL, 10.00 mL, 20.00 mL 和 50.00 mL 于一系列 100 mL 容量瓶中，用纯水稀释到刻度，配制成下列浓度的标准系列：

a) 氯化物（以 Cl^- 计）：0 mg/L, 0.50 mg/L, 1.00 mg/L, 2.00 mg/L, 10.00 mg/L, 20.00 mg/L 和 50.00 mg/L；

- b) 氟化物 (以F⁻计): 0 mg/L, 0.10 mg/L, 0.30 mg/L, 0.50 mg/L, 1.00 mg/L, 2.00 mg/L和10.00 mg/L;
- c) 溴化物 (以Br⁻计): 0 mg/L, 0.20 mg/L, 0.50 mg/L, 1.00 mg/L, 2.00 mg/L和10.00 mg/L;
- d) 硝酸盐(以NO₃⁻计): 0 mg/L, 0.10 mg/L, 0.50 mg/L, 1.00 mg/L, 2.00 mg/L, 10.00 mg/L, 20.00 mg/L和50.00 mg/L;
- e) 硫酸盐(以SO₄²⁻计): 0 mg/L, 0.30 mg/L, 0.50 mg/L, 1.00 mg/L, 2.00 mg/L, 10.00 mg/L, 20.00 mg/L和50.00 mg/L。

6. 2. 2 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 试验数据处理

按式 (1) 计算氯化物、氟化物、溴化物、硝酸盐和硫酸盐的质量浓度。

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

式中:
 $\rho(B)$ ——水样中各离子的质量浓度, 单位为毫克每升(mg/L);
 ρ_1 ——从校准曲线上查得的各离子的质量浓度, 单位为毫克每升(mg/L);
 D ——样品稀释倍数。

8 精密度和准确度

8. 1 对含氯化物、氟化物、溴化物、硝酸盐和硫酸盐分别为 4.0 mg/L、0.5 mg/L、0.5 mg/L、5.0 mg/L、5.0 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: 氯化物 1.1%、氟化物 3.1%、溴化物 8.9%、硝酸盐 1.0%和硫酸盐 1.1%。当加入量分别为 20.0 mg/L、1.0 mg/L、1.0 mg/L、5.0 mg/L、40.0 mg/L 时, 它们的回收率分别为: 氯化物 102%~104%、氟化物 93%~99%、溴化物 80%~86%、硝酸盐 95%~98%和硫酸盐 93%~95%。

8. 2 5 个实验室对含量范围 0.10 mg/L~50.0 mg/L 的 5 组水样进行测定, 精密度结果见表 1。

表 1 精密度统计结果

成分	水平范围 <i>m</i>	重复性限 <i>r</i>	再现性限 <i>R</i>
F ⁻	0.093~1.03	<i>r</i> = 0.008096 <i>m</i> + 0.001251	<i>R</i> = 0.054172 <i>m</i> +0.003914
Cl ⁻	0.47~20.55	<i>r</i> = 0.004867 <i>m</i> + 0.009699	<i>R</i> = 0.027205 <i>m</i> + 0.027735
Br ⁻	0.11~0.87	<i>r</i> = 0.015407 <i>m</i> + 0.002464	<i>R</i> = 0.053635 <i>m</i> + 0.000504
NO ₃ ⁻	1.53~25.89	<i>r</i> = 0.005504 <i>m</i> + 0.020783	<i>R</i> = 0.052577 <i>m</i> + 0.052422
SO ₄ ²⁻	5.04~38.40	<i>r</i> = 0.002350 <i>m</i> + 0.043863	<i>R</i> = 0.015188 <i>m</i> + 0.296067
注: 本精密度数据是由 5 个实验室对 5 个水平的水样进行实验确定的。			

9 质量保证和控制

- 9. 1 标准曲线一般应应为一次线性曲线且过原点, 线性相关系数应大于 0.995。
- 9. 2 每批样品 (一般 20 个样品为一批) 至少做 1 个空白试验, 结果应小于分析方法的定量限。

9.3 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小于 5%，否则应重新绘制校准曲线。

9.4 每批样品至少抽取 20%的试样做加标回收实验，分析结果需符合 DZ/T 0130 中“水样分析”部分准确度的规定。

9.5 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 若水样中含有悬浮性颗粒物或者其它浑浊物时可以在进样前通过 0.45 μm 的微孔滤膜过滤后进样；若水样中含有较高的有机物干扰测定，可以将样品通过 C18 小柱过滤后进样。
- A.2 样品测定时如果出现水负峰干扰 F⁻ 的分离时，可以通过淋洗液稀释样品加以解决。
- A.3 某些色谱柱适合用 OH⁻ 做淋洗液，若可以较好地对目标物进行分离也可以使用。
- A.4 参照此方法加以验证还可以同时测定 NO₂⁻ 等其它离子。
-