

土壤中硫酸钙的测定 离子色谱法

Determination of calcium sulfate in soil Ion chromatography

(征求意见稿)

(本草稿完成时间: 2022.06.14)

XXXX-XX-XX 发布

XXXX-XX-XX 实施

目 次

前言	II
1 范围	1
2 规范性引用文件	1
3 术语和定义	1
4 原理	1
5 试剂或材料	1
6 仪器设备	2
7 样品	2
8 分析步骤	3
9 结果计算	3
10 精密度和正确度	4
11 质量保证和控制	4
12 废弃物处理	5
附录 A（资料性） 从实验室间试验结果得到的统计数据和其他数据	6

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》的规则起草。

本文件由河北省地质矿产勘查开发局提出并归口。

本文件起草单位：河北省水文工程地质勘查院。

本文件主要起草人：贾亮亮、林莎、张永辉、刘会霞、张领航、许旋、范培栋、靳玮、孙东坤。

土壤中硫酸钙的测定 离子色谱法

1 范围

本文件规定了离子色谱法测定土壤中硫酸钙含量的方法。

本文件适用于土壤中硫酸钙含量的测定。

当试样量为5.0 g，进样量为25 μ L时，方法的检出限为0.003 g/kg，测定范围为0.012 g/kg~26.9 g/kg。

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 6379.2 测量方法与结果的准确度（正确度与精密度）第2部分：确定标准测量方法重复性与再现性的基本方法

GB/T 6682 分析实验室用水规格和试验方法

GB/T 50123 土工试验方法标准

HJ 166 土壤环境监测技术规范

3 术语和定义

本文件没有需要界定的术语和定义。

4 原理

试样中硫酸盐分别用水和稀盐酸提取，经净化柱净化，阴离子色谱柱交换分离，电导检测器检测，以保留时间定性，峰高或峰面积定量。

5 试剂或材料

除非另有说明，分析时均使用符合国家标准的分析纯试剂，水均为符合 GB/T 6682 规定的二级水。

5.1 硫酸钾 (K_2SO_4)：优级纯。使用前应于 105 $^{\circ}C \pm 5^{\circ}C$ 干燥恒重后，置于干燥器中保存。

5.2 碳酸钠 (Na_2CO_3)：使用前应于 105 $^{\circ}C \pm 5^{\circ}C$ 干燥恒重后，置于干燥器中保存。

5.3 碳酸氢钠 ($NaHCO_3$)：使用前应置于干燥器中平衡 24 h。

5.4 盐酸 ($\rho=1.19$ g/mL)：优级纯。

5.5 盐酸溶液 [$c(HCl)=0.25$ mol/L]：

量取20.8 mL盐酸(5.4)溶于水中，定容至1 L。

5.6 氯化钡溶液 [$\rho(BaCl_2)=100$ g/L]：

称取100 g氯化钡溶于约800 mL水中，必要时加热助溶，冷却后定容至1 L。

5.7 氢氧化钠溶液 [$\rho(NaOH)=400$ g/L]：

称取40 g氢氧化钠溶于约80 mL水中，定容至100 mL。

5.8 硫酸盐标准贮备液： $\rho(\text{SO}_4^{2-})=1000\text{ mg/L}$ 。

准确称取1.8141 g硫酸钾（5.1），溶于适量水中，全量转入1000 mL容量瓶，用水定容至标线，混匀。转移至聚乙烯瓶中，于4 °C以下冷藏、避光和密封可保存6个月。亦可购买市售有证标准物质。

5.9 淋洗液：根据仪器型号及色谱柱说明书使用条件进行配制。以下给出的淋洗液条件仅供参考。

碳酸钠 [$c(\text{Na}_2\text{CO}_3)=4.5\text{ mmol/L}$] - 碳酸氢钠 [$c(\text{NaHCO}_3)=1.4\text{ mmol/L}$] 混合淋洗液：

称取0.9540 g碳酸钠（5.2）和0.2352 g碳酸氢钠（5.3），溶于水中，并定容至2000 mL。

5.10 石英砂：粒度/目 20-40。

6 仪器设备

6.1 离子色谱仪：由离子色谱仪、操作软件及所需附件组成的分析系统。

6.2 色谱柱：阴离子分离柱和阴离子保护柱。

6.3 阴离子抑制器：连续自动再生膜阴离子抑制器。

6.4 分析天平：感量值 0.1 mg。

6.5 精密酸度计：测量范围 0~14；读数精度 ≤ 0.02 。

6.6 离心机：转速 3000 r/min~4000 r/min，配有 50 mL 或 100 mL 离心管。

6.7 一次性水系微孔滤膜针筒过滤器：尼龙膜，孔径 0.22 μm 。

6.8 一次性注射器：1 mL~10 mL。

6.9 预处理柱：H型强酸性阳离子交换柱和Ag型交换柱或者同等性能的其他预处理柱。

7 样品

7.1 样品采集和保存

按照HJ/T 166的相关规定采集和保存土壤样品。

7.2 样品的制备

除去样品中的枝棒、叶片、石子等异物，将样品进行风干、研磨，过0.25 mm孔筛，备用。

7.3 风干土含水率的测定

所用试样应为风干试样，按照GB/T 50123 中化学分析试样风干含水率试验规定测定。当土壤有机质或硫酸钙含量大于1%时，以55 °C~60 °C烘干土或风干土计算为宜。

7.4 试样的制备

7.4.1 水溶性硫酸盐的提取

称取试样（7.2）10.0 g（准确至0.01 g）置于250 mL广口瓶，按土水比1:5加入水（土水比m/V），振荡3 min，转移至离心管中，离心3 min~5 min，转速3000 r/min~4000 r/min，浸出液待测。

7.4.2 酸溶性硫酸盐的提取

称取试样（7.2）5.0 g（准确至0.0001 g）置于250 mL烧杯中，缓慢加入盐酸溶液（5.5）50 mL，边加边搅拌，搅拌至无气泡产生为止，放置过夜。第二天将试样和上清液全部转移至离心管中，并用盐酸溶液（5.5）冲洗烧杯，确保试样和上清液完全转移至离心管中。用玻璃棒充分搅拌土样，使其充分溶解，清洗玻璃棒，溶液收入离心管内，然后离心3 min~5 min，转速3000 r/min~4000 r/min，离心后的浸出液收集至250 mL的烧杯中。如此反复用盐酸溶液（5.5）处理2~3次，直至最后浸出液中无硫酸盐为止（用氯化钡溶液定性分析，无沉淀产生即可），合并浸出液，用碱性溶液（5.7）调pH至中性或弱酸性，转移至250 mL容量瓶中，用水定容，待测。

注：浸出液中氯离子含量极高，对Ag柱、H柱消耗量较大。为了节约成本，综合考虑，第二次加入盐酸溶液（5.5）

的量可减半，使用盐酸溶液（5.5）的总体积尽量控制在150 mL左右。

7.5 空白试样的制备

不加样品，或以石英砂代替样品，按照与试样的制备（7.4）相同步骤制备空白试样。

8 分析步骤

8.1 离子色谱分析参考条件

根据仪器使用说明书优化测量条件或参数，可按照实际样品的基体及组成优化淋洗液浓度。

8.2 校准曲线绘制

分别取硫酸盐标准贮备液（5.8）0.00 mL、0.25 mL、0.50 mL、1.00 mL、3.00 mL、5.00 mL、10.00 mL于一系列100 mL容量瓶中，用水稀释至刻度，配制成硫酸盐浓度分别为0.00 mg/L、2.50 mg/L、5.00 mg/L、10.00 mg/L、30.00 mg/L、50.00 mg/L、100.00 mg/L的标准系列。可根据被测样品的浓度确定合适的标准系列浓度范围，按其浓度由低到高的顺序依次注入离子色谱仪，记录峰面积（或峰高）。以硫酸盐的质量浓度为横坐标，峰面积（或峰高）为纵坐标，计算校准曲线方程。

8.3 试样的测定

吸取5.0 mL待测液于10 mL比色管中，加入5滴氯化钡（5.6）溶液，摇匀。静置10分钟，观察沉淀生成情况。根据校准曲线范围及沉淀生成情况，将试样稀释至合适的倍数（f），然后将水溶性硫酸盐浸出液（7.4.1）过H柱、酸溶性硫酸盐浸出液（7.4.2）依次过Ag柱、H柱，最后过0.22 μm一次性水系微孔滤膜针筒过滤器，注入离子色谱仪，测定硫酸盐含量，以保留时间定性，仪器响应值定量。

注1：浸出液中的重金属和过渡金属会影响色谱柱的使用寿命，可使用H柱或Na柱处理减少其影响；酸溶性硫酸盐浸出液中氯离子含量高，可使用Ag型柱进行预处理。

注2：Ag柱后常联有一个H柱或Na柱，用来捕获可能穿透的Ag离子，保护后面的分析柱。同时，使用Ag柱时，溶液pH应在7.0以下，防止生成氧化银沉淀，使Ag柱变黑。

注3：若沉淀生成量较少，则无须进行稀释；若生成的沉淀量铺满比色管管底，可预先稀释10~50倍后进试样，再根据所得结果选择适当的稀释倍数重新进样分析，同时记录样品稀释倍数（f）。

8.4 空白试验

按照与试样的测定（8.3）相同的色谱条件和步骤，将空白试样（7.5）注入离子色谱仪测定硫酸盐含量，以保留时间定性，仪器响应值定量。

9 结果计算

9.1 风干土含水率，按照公式（1）进行计算：

$$\omega_0 = \left(\frac{m_0}{m_d} - 1 \right) \times 100 \dots \dots \dots (1)$$

式中：

ω_0 ——风干土含水率，%；

m_0 ——风干试样质量，g；

m_d ——试样的干土质量，g。

9.2 样品中水溶性或酸溶性硫酸盐的含量，按照公式（2）进行计算：

$$\omega = \frac{(\rho - \rho_0) \times V \times f \times 10^{-3}}{m_d} \dots \dots \dots (2)$$

式中：

- ω ——水溶性或酸溶性硫酸盐的含量，g/kg；
 ρ ——从校准曲线中计算得到水溶性或酸溶性硫酸盐的质量浓度，mg/L；
 ρ_0 ——从校准曲线中计算得到空白试样的质量浓度，mg/L；
 V ——水溶性或酸溶性硫酸盐的浸出液定容体积，mL；
 f ——浸出液的稀释倍数。

9.3 样品中硫酸钙的含量，按照公式（3）进行计算：

$$\omega(\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) = \left[\omega_{\text{酸}}(\text{SO}_4^{2-}) - \omega_{\text{水}}(\text{SO}_4^{2-}) \right] \times 1.7922 \dots \dots \dots (3)$$

式中：

- $\omega(\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O})$ ——土壤中硫酸钙的含量，g/kg；
 $\omega_{\text{酸}}(\text{SO}_4^{2-})$ ——酸溶性硫酸盐的含量，g/kg；
 $\omega_{\text{水}}(\text{SO}_4^{2-})$ ——水溶性硫酸盐的含量，g/kg；
1.7922——由硫酸盐换算为硫酸钙的系数。

9.4 结果表示

当样品含量小于1 g/kg时，结果保留至小数点后三位；当样品含量大于或等于1 g/kg时，测定结果保留三位有效数字。

10 精密度和正确度

分别对硫酸钙含量为0.582 g/kg、5.08 g/kg、17.8 g/kg的实际样品进行了8次平行测定，实验室内相对标准偏差分别为：3.30%、2.92%、2.67%。实验室内对加标样品进行了8次平行测定，加标量为1.00 g/kg、13.0 g/kg、23.0 g/kg时，加标回收率分别为：87.3%~109.1%、95.8%~103.3%、99.6%~101.5%。

7家实验室分别对土壤中硫酸钙含量范围2.98 g/kg~26.7 g/kg的5组实际样品进行了测定，按照GB/T 6379.2 规定的方法，得到的方法精密度数据统计结果见表1和附录A。

表1 方法精密度

单位为 g/kg

成分	水平范围 m	重复性标准差 S_r	再现性标准差 S_R
土壤中硫酸钙	2.98~26.7	0.082 $m^{0.383}$	0.107 $m^{0.534}$
注：精密度数据是依据GB/T 6379.2，由7家实验室对5个含量水平样品，分别在重复性条件下测定6次，对数据进行了一致性和离群值的检查后计算得到。			

11 质量保证和控制

11.1 空白试验

每批样品至少做2个实验室空白试样，其测定结果均应低于测定下限。

11.2 校准曲线

校准曲线相关系数应大于0.999。每20个样品或每批次（ ≤ 20 个）样品，应分析一个校准曲线中间点浓度的标准溶液，其测定结果与校准曲线该点浓度之间的相对误差应小于10%，否则应重新绘制校准曲线。

11.3 精密度控制

每批样品至少按10%的比例进行平行双样测定，平行双样测定结果的相对偏差应小于10%，若不合格应重新处理土样。

11.4 准确度控制

每批样品至少分析1个土壤有证标准物质，测定结果应在其给出的不确定度范围内。如果没有土壤有证标准物质，每批样品应进行10%~20%的加标回收率测定，样品数不足10个时，适当增加加标频次。实际样品加标回收率应在80%~120%以内。

12 废弃物处理

实验中产生的废液应集中收集，妥善保管，委托有资质的单位处理。

附 录 A
(资料性)

从实验室间试验结果得到的统计数据和其他数据

7家实验室测定的精密度数据汇总见表A.1。

表A.1 方法的精密度汇总表

单位：g/kg

样品的标识	含量水平				
	A	B	C	D	E
参加试验室数目	7	7	7	7	7
可接受试验室数目	7	7	7	7	7
平均值 \bar{m}	4.01	15.9	26.7	2.98	15.3
重复性标准差 S_r	0.099	0.260	0.270	0.165	0.257
$s_r \cdot m^{-1} / \%$	2.46	1.64	1.01	5.52	1.68
重复性限 $r (2.8 \times S_r)$	0.276	0.728	0.755	0.461	0.719
再现性标准差 S_R	0.173	0.364	0.609	0.238	0.656
$s_R \cdot m^{-1} / \%$	4.31	2.29	2.28	7.97	4.29
再现性限 $R (2.8 \times S_R)$	0.495	1.06	1.73	0.689	1.86