

# DB 13

河北省地方标准

DB 13/T 5797—2023

## 土壤中硫酸钙的测定 离子色谱法

地方标准信息服务平台

2023-07-28 发布

2023-08-28 实施



## 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》的规定起草。

本文件由河北省地质矿产勘查开发局提出。

本文件起草单位：河北省水文工程地质勘查院（河北省遥感中心）。

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。

地方标准信息服务平台



# 土中硫酸钙的测定 离子色谱法

## 1 范围

本文件规定了离子色谱法测定土中硫酸钙含量的方法。  
本文件适用于土中硫酸钙含量的测定。

## 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 50021 岩土工程勘察规范

GB/T 50123 土工试验方法标准

## 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  $105\text{ }^\circ\text{C} \pm 5\text{ }^\circ\text{C}$  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  $105\text{ }^\circ\text{C} \pm 5\text{ }^\circ\text{C}$  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 ( $\rho=1.19\text{ g/mL}$ )：优级纯。

5.5 盐酸溶液 [ $c(\text{HCl})=0.25\text{ mol/L}$ ]

量取 20.8 mL 盐酸 (5.4) 溶于水中，定容至 1000 mL。

5.6 氯化钡溶液 [ $\rho(\text{BaCl}_2)=100\text{ g/L}$ ]

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 1000 mL。

5.7 氢氧化钠溶液 [ $\rho(\text{NaOH})=400\text{ g/L}$ ]

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  $4\text{ }^\circ\text{C}$  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。

6.2 色谱柱: 阴离子分离柱。

6.3 分析天平: 感量值 0.01 g、0.0001 g。

6.4 精密酸度计: 测量范围 0~14; 读数精度 $\leq 0.02$ 。

6.5 振荡器。

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  $\mu\text{m}$ 。

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

按照岩土工程勘察规范GB 50021的相关规定采集。

### 7.2 样品的制备

剔除样品中的动植物残体、岩屑、锰铁及钙质结核等异物, 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。

### 7.4 浸出液的制备

#### 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广口瓶中, 按土水比1:5加入50 mL水 (土水比m/V), 置于振荡器上, 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0.01 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, 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。然后向离心管中加入约25 mL盐酸溶液 (5.5) 充分搅拌、离心, 如此反复处理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。

### 7.5 空白浸出液的制备

不加试样, 或以石英砂代替试样, 按照与浸出液的制备 (7.4) 相同步骤制备空白浸出液。

## 8 上机测定

### 8.1 离子色谱参考条件

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，绘制校准曲线。

## 8.3 浸出液的测定

吸取5.0 mL待测浸出液于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

按照与浸出液的测定（8.3）相同的色谱条件和步骤，将空白浸出液（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：

$\omega_0$ ——风干土含水率，%；

$m_0$ ——风干试样质量，单位为克（g）；

$m_d$ ——试样的干土质量，单位为克（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：

$\omega$ ——水溶性或酸溶性硫酸盐的含量，单位为克每公斤（g/kg）；

$\rho$ ——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，单位为毫克每升（mg/L）；

$\rho_0$ ——从校准曲线中计算得到空白试样的质量浓度，单位为毫克每升（mg/L）；

V——水溶性或酸溶性硫酸盐的浸出液定容体积，单位为毫升（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：

$\omega(\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O})$ ——土中硫酸钙的含量，单位为克每公斤（g/kg）；

$\omega_{\text{酸}}(\text{SO}_4^{2-})$ ——酸溶性硫酸盐的含量，单位为克每公斤（g/kg）；

$\omega_{\text{水}}(\text{SO}_4^{2-})$ ——水溶性硫酸盐的含量，单位为克每公斤（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1g/kg时，结果保留至小数点后三位；当样品含量大于或等于1g/kg时，测定结果保留三位有效数字。

#### 10 精密度和正确度

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%。

对土中硫酸钙含量范围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 $S_R$
土中硫酸钙	2.98~26.7	$0.082m^{0.383}$	$0.107m^{0.534}$

#### 11 质量保证和控制

##### 11.1 空白试验

每批样品至少做2个实验室空白浸出液，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%。

##### 11.4 准确度控制

每批样品至少分析1个有证标准物质，测定结果应在其给出的不确定度范围内。若无有证标准物质，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，适当增加加标比例。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)  
精密度

7间实验室参加了土中硫酸钙测定的方法验证试验，分别测定了5份样品，精密度统计数据汇总表见表A.1。

表 A.1 土中硫酸钙的测定精密度汇总表

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 $m$ (g/kg)	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
注：A 自然土（低浓度含量）； B 添加石膏的自然土（A）——有限溶解的石膏的水溶性硫酸盐（中浓度含量）； C 添加石膏的自然土（A）——有限溶解的石膏的水溶性硫酸盐（高浓度含量）； D 某建筑用地的土样品； E 在D样品的基础上加入13.0 g/kg的 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 加标样品。					

地方标准信息服务平台