ICS 73.080
D59

DZ

中华人民共和国地质矿产行业标准

DZ/T 0064.20—2021
代替 DZ/T 0064.20-1993

地下水质分析方法 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

Methods for analysis of groundwater quality
—Part 20：Determination of copper, lead,zinc, cadmium, nickel and cobalt content
—The chelating resin concentration flame atomic absorption spectrophotometry

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：锶量的测定 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-吡唑啉酮分光光度法
——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 磷铋钼蓝分光光度法
——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′-滴滴滴、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：氡气、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：镭和氡放射性的测定 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 CO_2-H_2O平衡-气体同位素质谱法
——第78部分：氘的测定 金属锌还原—气体同位素质谱法
——第79部分：氚的测定 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：氘的测定 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CO_2-H_2O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 20 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 0064.20—1993《地下水质检验方法 螯合树脂交换富集火焰原子吸收分光光度法铜、铅、锌、镉、镍和钴的测定》。

本部分与 DZ/T 0064.20—1993 相比，主要变化如下：

——标准名称改为“地下水质分析方法 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”；

——增加了警示内容；

——增加了规范性引用文件；

——方法原理进行了补充完善；

——修改了试剂配制过程；

——修改了试验步骤；

——修改了计算公式；

——增加了质量保证和控制内容。

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：张永涛、张莉、韩梅。

本部分所代替标准的历次版本发布情况为：

——DZ/T 0064.20—1993。

地下水质分析方法
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

警示——使用本部分的人员应有正规实验室工作的实践经验。本部分所使用的乙炔气易燃，应防止泄露并保持良好通风。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的本部分规定了螯合树脂富集火焰原子吸收分光光度法测定地下水中铜、铅、锌、镉、钴和镍量的方法。

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痕量铜、铅、锌、镉、钴和镍的测定。

本方法定量限及测定范围见表1（若取250 mL水样，富集10倍）。

表1 方法定量限及测定范围

测定元素	定量限 mg/L	测定范围 mg/L
Cu	0.010	0.010～0.20
Pb	0.013	0.013～0.25
Zn	0.007	0.007～0.20
Cd	0.001	0.001～0.20
Co	0.010	0.010～0.20
Ni	0.010	0.010～0.20

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

在 pH 值为5～6时，具有亚胺基二乙酸螯合基团的离子交换树脂，对铜、铅、锌、镉、钴和镍等重金属离子，有很大的分配系数（K_D 约为 10^3～10^5）。水样经加入辅助络合剂柠檬酸氢二铵以络合铁，经交换柱吸附后，用硝酸溶液洗提树脂床上所吸附的重金属离子，火焰原子吸收分光光度法分别测定铜、铅、锌、镉、钴和镍。

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分析纯试剂。

4.1 纯水，符合 GB/T 6682 规定的一级水。

4.2 乙酸溶液（1+1）。

4.3 氨水（1+1）。

4.4 硝酸溶液（1+1）。

4.5 柠檬酸氢二铵溶液｛[$c(NH_4)_2HC_6H_5O_7$]=0.1 mol/L｝：称取柠檬酸氢二铵 22.6 g，用纯水溶解并定容至 1000 mL。

4.6 纯化氨水：在两个 500 mL 聚乙烯圆口瓶中，一个盛有纯水 300 mL，一个盛有浓氨水，以聚四氟乙烯接口连接后，以等压扩散法纯化。

4.7 乙酸-乙酸铵缓冲溶液Ⅰ：将乙酸溶液（4.2）与氨水（4.3）等体积混合，待冷却后，将溶液流经树脂床以除去试剂中的重金属离子，溶液的 pH 值为 5.5～5.7。

4.8 乙酸-乙酸铵缓冲溶液Ⅱ：将乙酸-氨水缓冲溶液Ⅰ（4.7）以纯水稀释 50 倍，pH 值应为 5～6。

4.9 硝酸溶液[$c(HNO_3)$=2.0 mol/L]，取 127.4 mL 硝酸（ρ_{20}=1.42 g/mL）溶于纯水中，稀释至 1000 mL。

4.10 铜标准贮备溶液[ρ(Cu)=1 000.0 mg/L]：称取纯铜粉[w(Cu)>99.9%]1.0000 g，溶于硝酸溶液（4.4）15 mL 中，用纯水定容至 1 000 mL，摇匀，备用。

4.11 锌标准贮备溶液[ρ(Zn)=1 000.0 mg/L]：称取纯锌[w (Zn)>99.9%]1.0000 g，溶于硝酸溶液（4.4）20 mL 中，并用纯水定容至 1 000 mL，摇匀，备用。

4.12 镉标准贮备溶液[ρ(Cd)=1 000.0 mg/L]：称取纯镉粉[w (Cd)>99.9%]1.0000 g，溶于硝酸溶液（4.4）5 mL 中，并用纯水定容至 1 000 mL，摇匀，备用。

4.13 钴标准贮备溶液[ρ(Co)=1 000.0 μg/L]：称取金属钴[w (Co) >99.9%]1.0000 g，置于 250 mL 烧杯中，加硝酸溶液（4.4）30 mL，盖上表面皿，加热溶解。冷却至室温后，用纯水定容至 1 000 mL，摇匀，备用。

4.14 镍标准贮备溶液[ρ(Ni)=1 000.0 mg/L]：称取光谱纯金属镍 1.0000 g，加入硝酸溶液（4.4）10 mL 溶解后，加热赶除二氧化碳，用纯水定容至 1 000 mL，摇匀，备用。

4.15 铅标准贮备溶液[ρ(Pb)=1000.0 mg/L]：称取光谱纯金属铅 1.0000 g，加入硝酸溶液（4.4）10 mL 低温溶解后，微沸除去氮的氧化物，用纯水定容至 1 000 mL，摇匀，备用。

4.16 铜、铅、锌、镉、钴和镍混合标准中间溶液[ρ(B)=100.0 mg/L]：分别吸取铜、铅、锌、镉、钴和镍标准贮备溶液（4.10～4.15）10.00 mL 于 100 mL 容量瓶中，加入硝酸溶液（4.4）1.0 mL，用纯水定容至刻度。

4.17 铜、铅、锌、镉、钴和镍混合标准使用溶液Ⅰ[ρ(B)=10.0 mg/L]：吸取混合标准中间溶液（4.16）10.00 mL 于 100 mL 容量瓶中，加入硝酸溶液（4.4）1.0 mL，用纯水定容至刻度。

4.18　铜、铅、锌、镉、钴和镍混合标准使用溶液Ⅱ[ρ(B)=1.0 mg/L]：吸取混合标准使用溶液（4.17）10.00 mL 于 100 mL 容量瓶中，加入硝酸溶液（4.4）1.0 mL，用纯水定容至刻度。

4.19　钙溶液[$\rho(Ca^{2+})$=10.0 g/L]：称取经 105 ℃ 干燥的高纯碳酸钙 6.25 g 于 250 mL 烧杯中，用水湿润，加入硝酸溶液（4.4）32 mL，盖上表皿，于电热板上低温煮沸 5 mins 以赶尽 CO_2,冷却后定容至 250 mL，摇匀。

4.20　甲基橙指示剂（1 g/L）。

4.21　pH 精密试纸。

5　仪器设备

5.1　原子吸收分光光度计：配有铜、铅、锌、镉、钴和镍空心阴极灯。

5.2　空气压缩机或空气钢瓶气。

5.3　乙炔钢瓶气：纯度≥99.99%。

5.4　测量波长：铜、铅、锌、镉、钴和镍的测量波长分别为 324.7 nm、283.3 nm、213.9 nm、228.8 nm、240.7 nm 和 232.0 nm。

5.5　离子交换柱。

5.5.1　装填：将亚胺基二乙酸螯合树脂（0.074 mm～0.147 mm）用水浸泡，漂洗除去过细颗粒，然后倒入下端垫有玻璃棉带活塞的玻璃交换柱中，树脂柱装填高度为 3 cm ±0.2 cm，内径为 2 cm±0.2 cm，并于柱的上端放少许玻璃棉。

5.5.2　再生：用硝酸溶液（4.9）50 mL，以 1.5 mL/min 流速流经交换柱，再用 50 mL 水洗，最后用乙酸-乙酸铵缓冲溶液Ⅱ（4.8）100 mL 流经交换柱，用 pH 精密试纸（4.21）检查，pH 值应为 5～6。

5.6　酸度计。

6　试验步骤

6.1　样品的预富集

取pH<2的硝酸酸化水样250 mL，移入400 mL烧杯中。加入柠檬酸氢二铵溶液（4.5）5 mL及甲基橙指示剂（4.20）2滴，用纯化氨水（4.6）中和到溶液变为黄色。加入乙酸-乙酸铵缓冲溶液Ⅰ（4.7）5 mL，此时溶液的pH值应为5～6。

将溶液倒入已再生好的交换柱（5.5）中，以5 mL/min流速流经交换柱。溶液流完，向交换柱中加入乙酸-乙酸铵缓冲溶液Ⅱ（4.8）40 mL，以2 mL/min流速流经交换柱。溶液流完，向交换柱中加入硝酸溶液（4.9）28 mL，以1.5 mL/min流速洗提柱上重金属离子于25 mL容量瓶中（最初流出的3 mL洗提液弃去），定容后摇匀，供测量。

6.2　样品分析

将6.1处理好的样品按照仪器最佳条件依次喷入火焰，分别测量各元素吸光度。

6.3　空白试验

取纯水250 mL代替水样，移入400 mL烧杯中，按6.1～6.2步骤进行。

6.4 校准曲线的绘制

6.4.1 分别吸取混合标准使用溶液Ⅱ（4.18）0 mL，1.00 mL，5.00 mL，10.00 mL 和混合标准使用溶液Ⅰ（4.17）2.00 mL，5.00 mL， 10.00 mL，20.00 mL 和 25.00 mL 于一系列 100 mL 容量瓶中，加入钙溶液（4.19）8.0 mL 及硝酸溶液（4.4）25.0 mL，以纯水定容，配制成下列浓度的标准系列：

a) 铜：0 mg/L，0.10 mg/L，0.50 mg/L，1.00 mg/L，2.00 mg/L；
b) 铅：0 mg/L，0.20 mg/L，0.50 mg/L，1.00 mg/L，2.00 mg/L，2.50 mg/L；
c) 锌：0 mg/L，0.10 mg/L，0.50 mg/L，1.00 mg/L，2.00 mg/L；
d) 镉：0 mg/L，0.010 mg/L，0.050 mg/L，0.10 mg/L，0.50 mg/L，1.00 mg/L，2.00 mg/L；
e) 钴和镍：0 mg/L，0.10 mg/L，0.50 mg/L，1.00 mg/L，2.00 mg/L。

6.4.2 以其质量浓度为横坐标，吸收强度为纵坐标分别绘制校准曲线。

7 试验数据处理

按公式（1）计算铜、铅、锌、镉、钴和镍的质量浓度：

$$\rho(B)=\frac{\rho_1\times 25}{V} \quad \cdots\cdots (1)$$

式中：

$\rho(B)$———铜、铅、锌、镉、钴和镍的质量浓度，单位为毫克每升（mg/L）；

ρ_1———从校准曲线上查得的待测元素的质量浓度，单位为毫克每升（mg/L）；

V———所取水样体积， 单位为毫升（mL）；

25———从交换树脂上洗提出后的定容体积，单位为毫升（mL）。

8 精密度和准确度

同一实验室，铜、铅、锌、镉、钴和镍的含量分别为0.016 mg/L、0.047 mg/L、0.047 mg/L、0.0026 mg/L、0.021 mg/L、0.021 mg/L时，批内10次测定统计，其相对标准偏差分别为12.2%、5.7%、5.3%、5.4%、2.2%、14.6%。当含量为各元素10到20倍定量限时，其相对偏差分别为2.6%、5.2%、4.1%、3.1%、4.6%、6.3%。按上述元素次序分别加入标准为0.2 mg/L、0.03 mg/L、0.008 mg/L、0.004 mg/L、0.012 mg/L、0.012 mg/L时，批内5次水样加标回收率分别为97.5%、108%、92.5%、110%、118%、100%。

9 质量保证和控制

9.1 每批样品（一般 20 个样品为一批）至少做两个空白试验，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间浓度的标准溶液，测定结果的相对偏差应小于 5%，否则应重新绘制标准曲线。

9.3 每批样品至少抽取 10%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”部分准确度控制的规定。

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）
注意事项

A.1 新购的螯合树脂，建议要先做标准回收试验后，再予以应用。

A.2 本法经树脂交换分离，下述离子含量对测定无影响：Na^{+}2875 mg/L、Ca^{2+}500 mg/L、Mg^{2+}75 mg/L、Al^{3+}2 mg/L、可溶性二氧化硅 250 mg/L、HCO_3^{-}1750 mg/L、SO_4^{2-}343 mg/L、Br^{-}25 mg/L 、I^{-}25 mg/L、Cl^{-}500 mg/L、CO_3^{2-}500 mg/L、CN^{-}2 mg/L。

A.3 镍、钴均为多谱共振线元素。钴 240.7 nm共振线灵敏度最高，要求光谱通带不大于 0.2 nm，否则不能与 241.1 nm共振线分离。镍 232.0 nm共振线在空气-乙炔火焰中的特征浓度为 0.04 mg/L，检测限为 0.004 mg/L，要求光谱通带为 0.2 nm，不然 231.716 nm和 232.138 nm两条强发射线，将导致分析曲线的严重弯曲和灵敏度的显著降低。