ICS 73.080
D59

DZ

中华人民共和国地质矿产行业标准

DZ/T 0064.21—2021
代替 DZ/T 0064.21-1993

地下水质分析方法 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

Methods for analysis of groundwater quality
—Part 21：Determination of copper,lead,
zinc,cadmium,nickel,chromium,molybdenum and silver content
—Flameless atomic absportion 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 21 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 0064.21—1993《地下水质检验方法 电热原子化原子吸收光谱法测定铜、铅、锌、镉、镍、和铬》。

本部分与 DZ/T 0064.21—1993 相比，主要变化如下：

——标准名称修改为“地下水质分析方法 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”

——增加了警示内容；

——增加了规范性引用文件；

——增加了钼和银的测定方法；

——以检出限和定量限代替最低检测质量，仪器参数列表表示；

——去掉了水样预处理富集过程，改为直接测定；

——在铅、镍、钼和银测定时加入了基体改进剂；

——修改了计算公式；

——修订了精密度和准确度数据；

——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：赵国兴、韩梅、孙威。

本部分所代替标准的历次版本发布情况为：

——DZ/T 0064.21—1993。

地下水质分析方法
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

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的本部分规定了无火焰原子吸收分光光度法测定地下水中铜、铅、锌、镉、镍、铬、钼和银的方法。

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、镍、铬、钼和银的测定。

本方法检出限、定量限及测定范围见表1。

表1 方法检出限、定量限及测定范围

元素	检出限/(μg/L)	定量限/(μg/L)	测定上限/(μg/L)
Cu	0.33	5.0	50.0
Pb	1.24	5.0	60.0
Zn	1.37	5.0	50.0
Cd	0.17	1.0	7.0
Ni	1.24	5.0	50.0
Cr	0.26	5.0	50.0
Mo	1.63	5.0	60.0
Ag	0.22	5.0	30.0

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

含有铜、铅、锌、镉、镍、铬、钼和银离子的水样进入石墨炉原子化器，所含的金属离子在石墨管内经原子化高温蒸发解离为原子蒸气。待测元素的基态原子吸收来自同种元素空心阴极灯发射的共振线，其吸收强度在一定范围内与金属离子浓度成正比。借此可确定水样中被测元素浓度。

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 硝酸(ρ_{20}=1.42 g/mL)，优级纯。

4.3 硝酸溶液（1+1）。

4.4 硝酸溶液(1+99)。

4.5 标准贮备溶液

4.5.1 铜、铅、锌、镉、镍标准贮备溶液[ρ(B)=1 000.0 mg/L]：分别称取光谱纯铜、铅、锌、镉、镍各 1.0000 g 于 5 个 200 mL 烧杯中，各加入硝酸溶液（4.3）15 mL 低温溶解，溶解后微沸以除去氮的氧化物。冷却后分别移入 5 个 1 000 mL 容量瓶中，用纯水稀释至刻度，摇匀。

4.5.2 铬标准贮备溶液[ρ(Cr)=1 000.0 mg/L]：称取经 110 ℃烘 2 h 的重铬酸钾（$K_2Cr_2O_7$，优级纯）1.4135 g 溶于纯水中，定容至 500 mL。

4.5.3 钼标准贮备溶液[ρ(Mo)＝1 000.0 mg/L]：称取钼酸铵[$(NH_4)_6Mo_7O_{24}\cdot 4H_2O$] 1.8398 g，用氨水(1＋99)溶解，并定容至 1 000 mL。

4.5.4 银标准贮备溶液[ρ(Ag)=1 000.0 mg/L]：称取硝酸银($AgNO_3$) 0.7875 g，溶于硝酸(4.3)中，并用硝酸溶液(4.4)稀释至 500 mL，储存于棕色玻璃瓶中。

4.6 标准使用溶液

4.6.1 铜、锌、镉、铬混合标准使用溶液：用硝酸溶液(4.4)逐级稀释各金属离子的标准贮备溶液（4.5.1，4.5.2），配制成质量浓度分别为铜、锌、铬 1.0 mg/L，镉 0.10 mg/L 的混合标准使用溶液。

4.6.2 铅、银混合标准使用溶液：用硝酸溶液(4.4)逐级稀释铅、银标准贮备溶液（4.5.1,4.5.4），配制成铅、银质量浓度分别为 1.0 mg/L 的混合标准使用溶液。

4.6.3 镍标准使用溶液[ρ(Ni)＝1.0 mg/L]：用硝酸溶液(4.4)逐级稀释镍标准贮备溶液（4.5.1），配制成镍质量浓度为 1.0 mg/L 的标准使用溶液。

4.6.4 钼标准使用溶液[ρ(Mo)＝1.0 mg/L]：用硝酸溶液(4.4)逐级稀释钼标准贮备溶液（4.5.3），配制成钼质量浓度为 1.0 mg/L 的标准使用溶液。

4.7 硝酸镁溶液(50 g/L)：称取硝酸镁[$Mg(NO_3)_2$，优级纯] 5 g，加纯水溶解并定容至 l00 mL。

4.8 硝酸镁溶液(1 g/L)：称取硝酸镁[$Mg(NO_3)_2$，优级纯] 0.1 g，加纯水溶解并定容至 l00 mL。

4.9 磷酸二氢铵溶液(120 g/L)：称取磷酸二氢铵($NH_4H_2PO_4$，优级纯) 12 g，加纯水溶解并定容至 100 mL。

5 仪器设备

5.1 石墨炉原子吸收分光光度计，配有铜、铅、锌、镉、镍、铬、钼和银空心阴极灯。

5.2 氩气钢瓶气（纯度不低于 99.99%）。

5.3 微量进样器。

5.4 石墨管或石墨杯。

5.5 天平，感量 0.1 mg。

5.6 测定各元素仪器参数参见表 2。

表 2 仪器参数

元素	波长 /nm	干燥温度 /℃	干燥时间 /s	灰化温度 /℃	灰化时间 /s	原子化温度 /℃	原子化时间 /s	清除温度 /℃	清除时间 /s
Cu	324.7	110	10	600	10	2100	3	2200	3
Pb	283.3	110	10	450	10	1800	5	1900	3
Zn	213.9	120	15	600	15	1900	3	2000	3
Cd	228.8	120	10	500	10	1700	5	1800	3
Ni	232.0	110	15	600	10	2000	5	2100	3
Cr	357.9	110	15	1000	15	2600	5	2700	3
Mo	313.3	110	10	800	15	2400	5	2500	3
Ag	328.1	120	10	600	15	1800	5	1900	3
注：参照仪器说明书将仪器参数调至最佳状态，石墨炉工作程序可根据仪器型号不同而调整。									

6 试验步骤

6.1 铜、锌、铬、镉试验步骤

6.1.1 分别吸取铜、锌、铬、镉混合标准使用溶液（4.6.1）0 mL，0.50 mL，1.00 mL，2.00 mL，3.00 mL，4.00 mL，5.00 mL，6.00 mL 和 7.00 mL 于一系列 100 mL 容量瓶中，用硝酸溶液(4.4)稀释至刻度，摇匀，配制成铜、锌、铬质量浓度分别为 0 μg/L，5.00 μg/L，10.00 μg/L，20.00 μg/L，30.00 μg/L，50.00 μg/L 和镉质量浓度为 0 μg/L，1.00 μg/L，2.00 μg/L，3.00 μg/L，4.00 μg/L，5.00 μg/L，7.00 μg/L 的标准系列。

6.1.2 吸取酸化水样 10 mL，同时取硝酸溶液(4.4) 10 mL，作为试剂空白。

6.1.3 仪器参数设定后依次吸取 20 μL 试剂空白、标准系列和样品，注入石墨管或石墨杯中，启动石墨炉控制程序，记录吸收峰高或峰面积。以质量浓度为横坐标，峰高或峰面积为纵坐标绘制校准曲线，并从曲线上查出铜、锌、铬、镉的质量浓度。

注：所列校准曲线的浓度范围可根据仪器灵敏度及操作条件的不同而酌情变化。

6.2 铅、银试验步骤

6.2.1 分别吸取铅、银混合标准使用溶液（4.6.2）0 mL，0.50 mL，1.00 mL，1.50 mL，2.00 mL，2.50 mL，3.00 mL，4.00 mL，5.00 mL 和 6.00 mL 于一系列 100 mL 容量瓶中，分别加入磷酸二氢铵溶液(4.9) 10 mL，用硝酸溶液(4.4)稀释至刻度，摇匀，配制成铅质量浓度分别为 0 μg/L，5.00 μg/L，10.00 μg/L，

20.00 μg/L，30.00 μg/L，40.00 μg/L，50.00 μg/L，60.00 μg/L 和银质量浓度分别为 0 μg/L，5.00 μg/L，10.00 μg/L，15.00 μg/L，20.00 μg/L，25.00 μg/L，30.00 μg/L 的标准系列。

6.2.2　吸取酸化水样 10 mL，加入磷酸二氢铵溶液(4.9) 1 mL；同时取硝酸溶液(4.4) 10 mL，加入磷酸二氢铵溶液(4.9) 1 mL 作为试剂空白。

6.2.3　仪器参数设定后依次吸取 20 μL 试剂空白、标准系列和样品，注入石墨管或石墨杯，启动石墨炉控制程序，记录吸收峰高或峰面积。以质量浓度为横坐标，峰高或峰面积为纵坐标绘制校准曲线，并从曲线上查出铅、银的质量浓度。

6.3　镍试验步骤

6.3.1　吸取镍标准使用溶液(4.6.3)0 mL，0.50 mL，1.00 mL，2.00 mL，3.00 mL，4.00 mL 和 5.00 mL 于一系列 l00 mL 容量瓶中，分别加入硝酸镁溶液(4.7) 1.0 mL，用硝酸溶液(4.4)稀释至刻度，摇匀，配制成镍质量浓度分别为 0 μg/L，5.00 μg/L，10.00 μg/L，20.00 μg/L，30.00 μg/L，40.00 μg/L 和 50.00 μg/L 的标准系列。

6.3.2　吸取酸化水样 l0 mL，加入硝酸镁溶液(4.7) 0.1 mL；同时取硝酸溶液(4.4)l0 mL，加入硝酸镁溶液(4.7) 0.1 mL，作为试剂空白。

6.3.3　仪器参数设定后依次吸取 20 μL 试剂空白、标准系列和样品，注入石墨管或石墨杯，启动石墨炉控制程序，记录吸收峰值或峰面积。以质量浓度为横坐标，峰高或峰面积为纵坐标绘制校准曲线，并从曲线上查出镍的质量浓度。

6.4　钼试验步骤

6.4.1　吸取钼标准使用溶液（4.6.4）0 mL，0.50 mL，1.00 mL，2.00 mL，3.00 mL，4.00 mL，5.00 mL 和 6.00 mL 于一系列 l00 mL 容量瓶内，加入硝酸镁溶液(4.8) 1 mL，用硝酸溶液(4.4)稀释至刻度，摇匀，配制成钼质量浓度分别为 0 μg/L，5.00 μg/L，10.00 μg/L，20.00 μg/L，30.00 μg/L，40.00 μg/L，50.00 μg/L 和 60.00 μg/L 的标准系列。

6.4.2　吸取酸化水样 l0 mL，加入硝酸镁溶液(4.8) 0.1 mL；同时取硝酸溶液(4.4) l0 mL，加入硝酸镁溶液(4.8) 0.1 mL，作为试剂空白。

6.4.3　仪器参数设定后依次吸取 20 μL 试剂空白、标准系列和样品，注入石墨管，启动石墨炉控制程序，记录吸收峰值或峰面积。以质量浓度为横坐标，峰高或峰面积为纵坐标绘制校准曲线，并从曲线上查出钼的质量浓度。

7　试验数据处理

若样品经处理或稀释，从校准曲线查出各元素质量浓度后，按公式(1)计算。

$$\rho(B) = \rho_1 \times D \quad \cdots\cdots\cdots\

8 精密度和准确度

8.1 同一实验室对各元素进行 12 次测定，并进行加标回收试验，其相对标准偏差和回收率见表 3。

表3 相对标准偏差和回收率

元素	含量 μg/L	测定次数	相对标准偏差%	加标量 μg/L	回收率%
Cu	13.45	12	1.39	20.0	102.7
Pb	18.68	12	2.69	10.0	101.2
Zn	17.79	12	4.84	10.0	96.7
Cd	2.11	12	3.23	3.0	101.7
Ni	7.71	12	5.98	10.0	100.9
Cr	6.09	12	5.70	10.0	106.2
Mo	5.32	12	8.12	10.0	92.5

8.2 实验室间精密度数据见表 4。

表 4 铅、镉、钼和银的精密度

单位：μg/L

元素	水平范围 m	重复性限 r	再现性限 R
Cd	2.74～24.63	r=0.0763m-0.041	R=0.2219+0.1685m
Pb	7.6～24.6	r=0.0238m+0.6766	R=3.1974+0.07178m
Mo	9～53	r=0.0331m+1.1324	R=2.4215+0.1266m
Ag	4.6～49.3	r=0.02151m+0.5490	R=0.97906+0.13638m
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 每批样品至少做两个空白溶液分析，结果应小于各元素方法检出限。

9.2 校准曲线的相关系数一般不低于 0.999。每测定 10 个样品后，应测定校准曲线中间浓度的标准溶液，测定结果的相对偏差应小于 10%，否则需重新绘制校准曲线。

9.3 每批样品应插入标准物质进行准确度控制，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 每批样品按 20%的比例进行平行样分析，分析结果应符合 DZ/T 0130 中“水样分析”部分精密度控制的规定。