ICS 73.080
D59

DZ

中华人民共和国地质矿产行业标准

DZ/T 0064.22—2021
代替 DZ/T 0064.22-1993

地下水质分析方法 第22部分：铜、铅、锌、镉、锰、铬、镍、钴、钒、锡、铍及钛量的测定 电感耦合等离子体发射光谱法

Methods for analysis of groundwater quality
—Part 22：Determination of copper, lead, zinc, cadmium, manganese, chromium, nickel, cobalt, vanadium, tin, beryllium and titanium contents
—By inductively coupled plasma atomic emission spectrometry

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 22 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 0064.22-1993《地下水质检验方法 感耦等离子体原子发射光谱法测定铜、铅、锌、镉、锰、镍、铬、钴、钒、锡、铍及钛》。

本部分与DZ/T 0064.22-1993相比，主要变化如下：

——标准名称改为“地下水质分析方法 第22部分：铜、铅、锌、镉、锰、铬、镍、钴、钒、锡、铍及钛量的测定 电感耦合等离子体发射光谱法”

——增加了警示内容：在标准名称后，标出了危险的一般性提示；

——修订了方法检出限，调整了仪器工作条件；

——修订了准确度数据；

——增加了第2章“规范性引用文件”和第10章“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：国家地质实验测试中心。

本部分主要起草人：郭琳、许俊玉、赵怀颖、温宏利。

本部分所代替的标准的历次版本发布情况为：

——DZ/T 0064.22-1993。

地下水质分析方法 第22部分：铜、铅、锌、镉、锰、铬、镍、钴、钒、锡、铍及钛量的测定 电感耦合等离子体发射光谱法

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的本部分规定了电感耦合等离子体光谱法测定地下水中铜、铅、锌、镉、锰、铬、镍、钴、钒、锡、铍及钛量的方法。

DZ/T 0064的部分适用于地下水资源调查评价、监测与利用水样中铜、铅、锌、镉、锰、铬、镍、钴、钒、锡、铍及钛的测定，方法检出限及定量限见表1。

表1 方法检出限及定量限

测定元素	波长 nm	方法检出限 ng/mL	定量限 ng/mL
Cu	324.752	0.10	0.30
Pb	220.353	0.30	1.00
Zn	213.857	0.20	0.60
Cd	226.502	0.06	0.20
Mn	257.610	0.05	0.15
Cr	205.560	0.08	0.25
Ni	231.604	0.07	0.25
Co	228.616	0.05	0.15
V	290.880	0.10	0.30
Sn	189.927	0.25	0.75
Be	313.042	0.02	0.10
Ti	334.940	0.03	0.10

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 8～9的氨性溶液中，用Fe-DDTC共沉淀水中痕量的铜、铅、锌、镉、锰、铬、镍、钴、钒、锡、铍及钛。六价铬不沉淀，在样品中加入少量乙醇预还原后，仍可定量沉淀，测得全铬量。分离富集后的样品溶液经过雾化由载气送入电感耦合等离子体光谱仪的ICP炬焰中，经过蒸发、解离、原子化和离子化等过程，发出被测元素的特征谱线，其谱线的信号强度与待测物浓度成正比，通过测量各元素的特征谱线的信号强度来计算样品溶液中的元素含量。

4 试剂或材料

4.1 高纯水，符合 GB/T 6682 规定的一级水。使用前检验水中待测元素含量，应低于方法检出限。

4.2 无水乙醇，优级纯。

4.3 甲基橙指示剂（1 g/L）。

4.4 氨水，MOS 级。

4.5 铁工作溶液（1000 mg/L）：用（1+99）的盐酸配制，并经检验不应含有被测元素。

4.6 铜试剂（DDTC 钠盐）溶液（50 g/L）：称取铜试剂[$N(C_2H_5)_2CS_2Na \cdot 3H_2O$]5 g，加入氨水（4.4）8 mL，溶解后定容至 100 mL，过滤，于暗处保存。

4.7 硝酸-乙酸纤维素滤膜：直径 47 mm，孔径 0.45 μm。使用前用盐酸（2+8）（BVIII 级）溶液浸泡一昼夜，再用高纯水（4.1）漂洗至中性。

4.8 硝酸（ρ_{20}=1.42 g/mL），BVIII 级。

4.9 硝酸溶液（1+9），硝酸（4.8）配制。

4.10 过氧化氢（30%），MOS 级。

4.11 单元素标准储备溶液：具体配制方法参见附录 A，也可向国家认可的销售标准物质单位购买。

4.12 多元素混合校准溶液

直接用单元素标准储备溶液（4.11）配制多元素混合校准溶液，也可用市售单元素标准溶液进行混合稀释得到，配制的多元素混合校准溶液的元素组合、浓度和介质见表 2。

表 2 多元素混合校准溶液

校准溶液编号	元素	元素浓度 μg/mL	溶液介质
校准溶液	Cu、Pb、Zn、Cd、Mn、Cr、Ni、Co、V、Sn、Ti	10	HNO_3（1+9）
	Be	2.5	

4.13 空白溶液

a） 校准空白溶液：硝酸稀释溶液 （2+98），用硝酸（4.8）配制。

b） 清洗空白溶液：硝酸稀释溶液 （5+95），用硝酸（4.8）配制。

5 仪器设备

5.1 电感耦合等离子体原子发射光谱仪，仪器参数见表3。

5.2 凡达到下列指标的电感耦合等离子体发射光谱仪在仪器最佳工作条件下均可使用。

表3 电感耦合等离子体原子发射光谱仪指标

仪器指标	数据
分辨率	200nm，<0.005nm
	400nm，<0.009nm
	600nm，<0.012nm
波长范围	175nm - 1050nm

5.3 拆卸式抽滤器。

5.4 小型真空抽气泵。

5.5 氩气：氩体积分数≥99.99%。

6 样品预富集

6.1 地下水样品采集后，用硝酸（4.8）酸化至pH<2后澄清，取上清液200 mL于250 mL硬质玻璃烧杯中。

6.2 加入无水乙醇（4.2）2 mL，甲基橙指示剂（4.3）2滴，用氨水（4.4）中和到指示剂刚变色（pH≈4），加入铁工作溶液（4.5）2 mL（若200 mL水样中铁量大于2 mg时可不补加），搅匀。

6.3 加入铜试剂（4.6）2 mL，搅匀，再用氨水（4.4）调整至溶液pH 8～9。

6.4 放置2 h～3 h或过夜。在抽滤器（5.3）上垫好滤膜（4.7），将沉淀倾入并抽气过滤。

6.5 过滤完毕，沉淀连同滤膜放回原烧杯，用热硝酸溶液（4.9）5 mL洗下残留在过滤器上的沉淀，承接于原烧杯中。

6.6 加入过氧化氢（4.10）0.3 mL，温热溶解滤膜上沉淀，滤膜用少许高纯水（4.2）冲洗后弃去，将溶液在低温蒸发到2 mL左右，冷却。

6.7 将制备溶液移入10 mL塑料带刻度比色管中，用高纯水（4.1）定容至5 mL，摇匀，供测定。

7 试验步骤

7.1 空白试验

取200 mL高纯水（4.1）2～4份，处理步骤同样品的预富集，进行空白试验。所用试剂取自同一瓶，加入同等量。

7.2 验证试验

随同样品分析含量相近的标准物质溶液。

7.3 测定

7.3.1 按照 ICP-AES 操作说明书规定条件启动仪器。仪器点燃后至少稳定 30 分钟。

7.3.2 选择分析方法，选择元素和波长，参见附录 B。编制样品分析表。

7.3.3 校准：以校准空白溶液（4.13a）为零点，以一个或多个浓度水平的校准溶液建立校准曲线。校准数据采集至少 3 次，取平均值。

7.3.4 每批样品测定时，同时测定空白溶液（7.1）。

7.3.5 样品测定中间用清洗空白溶液（4.13b）清洗系统。

8 结果计算

按式（1）计算液体样品中待测物的质量浓度：

$$\rho(B) = \rho - \rho_0 \cdots\cdots (1)$$

式中：

$\rho(B)$——样品中待测物 B 的质量浓度， 单位为纳克每毫升（ng/mL）；

ρ——测定溶液中待测物的质量浓度，单位为纳克每毫升（ng/mL）；

ρ_0——空白溶液中待测物的质量浓度，单位为纳克每毫升（ng/mL）。

注：测定溶液中待测物的质量浓度（ρ）以及空白溶液中待测物的质量浓度（ρ_0），是根据等离子体光谱仪测量的离子计数率I在由最小二乘法回归的工作曲线（I=a+bc）上计算求得。

9 准确度

同一实验室，4个不同水平样品SY-4、HZ-02、JX-1和LYG-03，平行测定10次，结果精密度统计见表4。

表 4 精密度试验统计

元素	SY-4		HZ-02		JX-1		LYG-03	
	均值 ng/mL	RSD %	均值 ng/mL	RSD %	均值 ng/mL	RSD %	均值 ng/mL	RSD %
Cu	16.6	2.50	24.7	3.03	104	2.01	250	1.71
Mn	3.90	8.37	1.53	3.05	71.0	2.95	86.2	4.92
Zn	15.3	8.57	24.1	4.80	92.9	3.73	247	2.13
Ti	15.5	1.35	23.2	2.33	95.4	1.92	228	1.70
Co	8.26	2.74	12.6	1.42	48.0	5.40	113	5.67
Ni	9.83	2.38	13.1	1.62	50.3	1.81	117	1.67

Pb	9.12	2.10	14.0	4.97	48.9	0.90	118	1.54
Cd	2.62	2.89	3.49	2.17	10.7	4.55	24.0	1.60

表 4 精密度试验统计（续）

元素	SY-4		HZ-02		JX-1		LYG-03	
	均值 ng/mL	RSD %	均值 ng/mL	RSD %	均值 ng/mL	RSD %	均值 ng/mL	RSD %
Cr	16.5	1.98	24.6	2.47	100	2.16	232	1.45
V	9.07	3.00	14.1	2.16	49.6	6.03	169	6.95
Sn	-	-	-	-	138	0.82	28.3	4.07
Be	0.18	3.48	0.27	3.70	1.20	2.09	2.41	2.16
注:表中标着"-"为含量低于检出限								

对 4 个不同水平地下水样品 SY-4、HZ-02、JX-1 和 LYG-03 进行加标回收试验，回收率在 90 %～110 % 之间，统计结果列于表 5。

表 5 回收率统计

SY-4	测定值 ng/mL	加标量 ng/mL	回收率 %	HZ-02	测定值 ng/mL	加标量 ng/mL	回收率 %
Cu	16.6	10.0	103	Cu	24.7	25.0	105
Mn	3.90	5.00	95.4	Mn	1.53	1.00	98.5
Zn	15.1	10.0	107	Zn	24.1	25.0	105
Ti	15.5	10.0	104	Ti	23.2	25.0	98.6
Co	8.26	10.0	101	Co	12.6	10.0	99.0
Ni	9.83	10.0	107	Ni	13.1	10.0	98.8
Pb	9.12	10.0	109	Pb	14.0	10.0	99.2
Cd	2.62	5.00	104	Cd	3.49	5.00	99.0
Cr	16.5	10.0	95.7	Cr	24.6	25.0	103
V	9.07	10.0	107	V	14.1	10.0	94.6
Sn	-	1.00	104	Sn	-	1.00	100
Be	0.18	1.00	109	Be	0.27	1.00	107
JX-1	测定值 ng/mL	加标量 ng/mL	回收率 %	LYG-03	测定值 ng/mL	加标量 ng/mL	回收率 %
Cu	104	100	96.1	Cu	104	100	104
Mn	71.0	100	95.9	Mn	70.9	100	94.1
Zn	92.9	100	110	Zn	104	100	104
Ti	95.4	100	96.1	Ti	251	100	97.9
Co	48.0	50.0	95.4	Co	86.2	100	98.8
Ni	50.3	50.0	96.0	Ni	247	100	103
Pb	48.9	50.0	94.5	Pb	229	100	96.5
Cd	10.7	10.0	94.7	Cd	113	100	103
Cr	100	100	104	Cr	117	100	99.3
V	49.6	50.0	102	V	169	100	103

Sn	138	100	98.1	Sn	24.0	25.0	90.7
Be	1.20	1.00	106	Be	2.32	1.00	104

10 质量保证与控制

10.1 随同每批样品至少做两个试剂空白溶液分析。

10.2 每批样品至少抽取两个做加标回收试验，分析结果需符合 DZ/T 0130 “水样分析”中加标回收的质量要求。

10.3 每测定 10 个样品后，需要测定校准溶液（4.12），测定结果的相对偏差小于 10%，否则需重新绘制标准工作曲线。

10.4 每测定 10 个样品后，需要测定校准空白溶液（4.13a），分析结果要与最近一次的空白溶液结果一致。

附 录 A
（规范性附录）
单元素标准储备溶液的配制

A.1 铜标准溶液（1.000 mg/mL）

称取 0.1000 g 电解铜（Cu）置于烧杯中，加入 10 mL 硝酸（1＋1），微加热使 Cu 完全溶解后，加入适量水及 10 mL 硝酸（1＋1），冷却后移入 100 mL 容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀。电解铜处理：浸泡在盐酸（5＋95）中， 煮沸 5 分钟，取出用蒸馏水冲洗干净。干燥后称样。

A.2 铅标准溶液（1.000 mg/mL）

称取 0.1077 g 高纯氧化铅（PbO）置于烧杯中，加入 20 mL 浓硝酸，低温加热至溶解。冷却后移入 100 mL 容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀。

A.3 镉标准溶液（1.000 mg/mL）

称取 0.1142 g 高纯氧化镉（CdO）置于烧杯中，加入 20 mL 硝酸（1＋1），加热至溶解。冷却后移入 100 mL 容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀。

A.4 锰标准溶液（1.000 mg/mL）

称取 0.3471 g 光谱纯四氧化三锰（Mn3O4）置于 烧杯中，加入 25 mL 浓盐酸，加热溶解。 冷却后移入 250 mL 容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀。

A.5 镍标准溶液（1.000 mg/mL）

称取 0.1409 g 光谱纯三氧化二镍（Ni2O3）置于烧杯中，加入 20 mL 硝酸（1＋1）加热溶解完全。冷却后移入 100 mL 容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀。

A.6 锌标准溶液（1.000 mg/mL）

称取 0.1245 g 经 800℃灼烧 1 小时的高纯氧化锌（ZnO）置于烧杯中，以水润之。加入 40 mL 硝酸（1＋1），低温加热至溶解。冷却后移入 100 mL 容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀。

A.7 铬标准溶液（1.000 mg/mL）

称取 1.4144 g 经 150 ℃干燥 2 小时的基准重铬酸钾（K2Cr2O7）置于烧杯中，以高纯水溶解并定容于 500 mL 容量瓶中，摇匀。

A.8　钴标准溶液（1.000 mg/mL）

称取 0.1407 g 高纯三氧化二钴（Co2O3）置于烧杯中，加入 40 mL 盐酸（1＋1），低温加热至全溶。冷却后移入 100 mL 容量瓶，用水稀释至刻度，摇匀。

A.9　钒标准溶液 （0.500 mg/mL）

称取 0.5739 g 在干燥器中干燥三天的偏钒酸铵（NH4VO3）置于烧杯中，加入高纯水 300 mL，10 mL 盐酸（1＋1），溶解并定容于 1000 mL 容量瓶中，摇匀。

A.10　锡标准溶液（1.000 mg/mL）

称取 1.0000 g 金属锡（99.99%），置于 1000mL 容量瓶中，加入 200 mL 浓盐酸，待其完全溶解后，用水稀释至刻度，摇匀。

A.11　铍标准溶液 （0.500 mg/mL）

称取 0.1388 g 光谱纯氧化铍（BeO）置于烧杯中， 加入 10 mL 氢氟酸，5 mL 浓硫酸，加热至冒尽白烟，残渣用 40 mL 盐酸（1＋1）溶解，移入 100 mL 容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀。

A.12　钛标准溶液 （1.000 mg/mL）

称取 0.5000 g 海绵钛（Ti），置于烧杯中，加入 200 mL 盐酸（1＋1），加热至溶解。冷却后移入 500 mL 容量瓶中，用盐酸（1＋1）稀释至刻度，摇匀。

附 录 B
（资料性附录）
电感耦合等离子体发射光谱仪参考工作条件

以某电感耦合等离子体发射光谱仪为例的工作参数见表B.1。

表 B.1 工作参数

项目	参数	项目	参数
ICP 功率（W）	1400	冷却气流量（L/min）	10.0
辅助气流量（L/min）	0.2	载气流量（L/min）	0.55
自动曝光时间（s）	1-5	溶液提升量（mL/min）	1.5
炬管位置	-3		

测定元素的分析谱线，详见表B.2。

表 B.2 分析谱线

测定元素	波长 nm
Cu	324.752
Pb	220.353
Zn	213.857
Cd	226.502
Mn	257.610
Cr	205.560
Ni	231.604
Co	228.616
V	290.880
Sn	189.927
Be	313.042
Ti	334.940