

中华人民共和国地质矿产行业标准

地下水水质检验方法

感耦等离子体原子发射光谱法

DZ/T 0064.22—93

测定铜、铅、锌、镉、锰、铬、镍、钴、钒、锡、铍及钛

1 主题内容与适用范围

本标准规定了 ICP-AES 法测定铜、铅、锌、镉、锰、铬、镍、钴、钒、锡、铍及钛的方法。

本标准适用于地下水中铜、铅、锌、镉、锰、铬、镍、钴、钒、锡、铍及钛的测定。若取水样 200mL,经预富集 40 倍,最低检测浓度($\mu\text{g/L}$)为:

$\text{Cu}0.3$ 、 $\text{Pb}2$ 、 $\text{Zn}1$ 、 $\text{Cd}0.2$ 、 $\text{Mn}0.2$ 、 $\text{Cr}0.1$ 、 $\text{Ni}0.2$ 、 $\text{Co}0.2$ 、 $\text{V}0.1$ 、 $\text{Sn}0.8$ 、 $\text{Be}0.2$ 、 $\text{Ti}0.2$ 。

2 方法提要

感耦等离子体原子发射光谱法(ICP-AES)是将试样引入电感耦合等离子炬时,溶液中待测元素受到高温激发而发射出元素的特征谱线,按待测元素谱线强度与含量的函数关系来进行定量分析的一种方法。

在 pH8~9 的氨性溶液中,用 Fe-DDTC 共沉淀水中超痕量的铜、铅、锌、镉、锰、铬、镍、钴、钒、锡、铍及钛。六价铬不沉淀,只要在水样中加入少量乙醇预还原后,仍可定量沉淀,但测得的是水样中全铬量。本法可分离水样中大量钠、钾、钙和镁,分离度达 99%左右。经分离富集后的溶液,由微型计算机控制的多通道光量计同时测定 12 个痕量元素。

3 仪器

3.1 光量计,全息光栅 2 400 条/mm,焦距 1m。

3.1.1 计算机,内存 32K,外存 8 吋软磁盘,并带有打印机及荧光屏显示终端。

3.1.2 射频发生器,频率 27.12MHz,功率 1.5kW。

3.1.3 进样系统为玻璃同轴雾化器,双层玻璃雾化室,配有蠕动泵,可拆式炬管。

3.1.4 气体流量系统:

氩气 雾化气压力,163kPa;

雾化气流量,0.48L/min;

冷却气流量,12L/min;

屏蔽气流量,0.45L/min。

氮气 机内充气流量,0.6L/min;

外光路充气流量,1.8L/min。

3.1.5 使用功率,1kW。

3.1.6 观察高度,感应线圈上方 16mm。

3.1.7 溶液提升量,1mL/min。

3.1.8 测量积分时间,7~10s。

中华人民共和国地质矿产部 1993-02-27 批准

1993-10-01 实施

3.1.9 分析线(nm)

Be 313.04	Cr 267.72	Zn 213.86	V 311.07
Ti 334.94	Cu 324.75	Co 228.62	Pb 220.35
Sn 189.98	Cd 226.50	Ni 231.60	Mn 257.61
Fe 259.94	Al 308.21	Ca 422.67	Mg 279.55

3.2 拆卸式玻璃抽滤器(直径15mm)连同500mL抽滤用的三角锥瓶12套。

3.3 小型真空抽气泵。

4 试剂

所有试剂均需用亚沸蒸馏水来配制。

4.1 无水乙醇。

4.2 甲基橙指示剂(1g/L)。

4.3 纯化氨水,在二个500mL聚乙烯园口瓶中,一个盛有亚沸蒸馏水300mL,一个盛有浓氨水,以聚四氟乙烯车制的接口连接后,以等压扩散法纯化。

4.4 铁工作溶液:配制成1mL含1.00mg铁的含1%盐酸溶液并经检查不应含有被测元素。

4.5 铜试剂(DDTC钠盐)溶液(50g/L):取铜试剂 $[N(C_2H_5)_2CS_2Na \cdot 3H_2O]$ 5g,加纯化氨水(4.3)8mL,溶解后定容至100mL,过滤,于暗处保存。

4.6 硝酸—乙酸纤维素滤膜:直径25mm,孔径 $0.8\mu m$ 。用前先用20%盐酸溶液浸泡一昼夜,再用亚沸蒸馏水漂洗至中性。

4.7 硝酸(10%),用超纯级硝酸 $\rho=1.40g/mL$ 配制。

4.8 过氧化氢(30%)。

4.9 铜、铅、镉、锰、镍、锌标准贮备溶液:分别称取各高纯金属约1.5g,先用硝酸溶液(1+9)[锌用盐酸溶液(1+9)]将其表面氧化物溶去,用蒸馏水将酸洗净,以干的吸液管吸取无水乙醇冲洗2~3次,于60℃干燥并冷却。分别称取上述已处理的高纯金属铜、铅、镉、锰、镍及锌各1.0000g,分别盛于100mL烧杯中,加入超纯硝酸溶液(1+1)[锌用超纯盐酸溶液(1+1)]20mL,盖上表皿,待完全溶解后,以亚沸蒸馏水分别定容于1000mL容量瓶中。各种溶液1mL分别含有1.00mg铜、铅、镉、锰、镍或锌。

4.10 铬标准贮备溶液:称取已在150℃干燥2h的基准重铬酸钾1.4144g于200mL烧杯中,用亚沸蒸馏水溶解并定容于500mL容量瓶中。溶液1mL含1.00mg铬。

4.11 钴标准贮备溶液:称取已于250℃干燥2h的氯化钴($CoCl_2$)0.2203g,溶解于亚沸蒸馏水中,加入超纯盐酸溶液(1+1)5mL,并定容于1000mL容量瓶中。溶液1mL含0.10mg钴。

4.12 钒标准贮备溶液:称取已在干燥器中干燥三天的偏钒酸铵(NH_4VO_3)0.5739g于250mL烧杯中,加入亚沸蒸馏水300mL、超纯盐酸溶液(1+1)10mL,溶解并定容于500mL容量瓶中。溶液1mL含0.50mg钒。

4.13 锡标准贮备溶液:取高纯金属锡用盐酸溶液(1+9)将其表面氧化物溶去,用蒸馏水将酸洗净,再用无水乙醇冲洗2~3次,于60℃干燥并冷却。称取上述金属锡1.0000g于250mL烧杯中,加超纯盐酸($\rho=1.19g/mL$)50mL,待金属完全溶解后,用亚沸蒸馏水边搅边稀释并定容于1000mL容量瓶中。溶液1mL含1.00mg锡。

4.14 铍标准贮备溶液:称取高纯硝酸铍7.5g溶解于亚沸蒸馏水中,加入超纯盐酸10mL,并定容于1000mL容量瓶中。

4.14.1 校正:吸取铍标准贮备溶液(4.14)80mL于250mL烧杯中,加入氯化铵5g盐酸($\rho=1.19g/mL$)3mL,10%EDTA溶液(称取乙二胺四乙酸二钠25g,用蒸馏水溶解并定容至250mL)10mL及20%磷酸氢二铵溶液20mL,加热至沸。加入甲基红(1g/L)指示剂2滴。逐滴加入氨水至溶液呈黄色,再加入

20%乙酸铵溶液 15mL,移入沸水浴中,保温 1h 取出,放置过夜。次日用致密定量滤纸过滤,以热的 2%硝酸铵溶液(用 50%乙酸铵溶液调至 pH=5.4)洗烧杯 2 次,将沉淀全部转移至滤纸上,继续洗涤沉淀至无氯根为止(用 1%硝酸银溶液检查)。将沉淀连同滤纸置于已恒重的瓷坩埚中,移入高温炉中,稍开炉门,逐渐升高温度至滤纸灰化完全,于 950℃灼烧 30min 并恒重。平行校正三份并做二份空白试验。

按下式计算铍含量:

$$\text{Be(g/mL)} = \frac{(m_2 - m_1) \times 0.09389}{V}$$

式中: m_1 ——空坩埚质量, g;

m_2 ——焦磷酸铍加坩埚质量, g;

V ——取铍标准贮备溶液的体积, mL;

0.09389——焦磷酸铍($\text{Be}_2\text{P}_2\text{O}_7$)对铍的换算因素。

4.15 铍标准贮备溶液:称取高纯二氧化铍约 0.1g 于盛有 1g 优级纯焦硫酸钾的 25mL 光滑瓷坩埚内,置高温炉中在 700℃ 熔融(如熔体不透明,则需反复用几滴硫酸处理,直至透明为止),冷却,于 250mL 烧杯中用盐酸溶液(5+95)200mL 提取完全,并用纯化氨水(5+1)沉淀,趁热用疏松定量滤纸过滤,并用纯化热氨水(2+98)洗涤滤纸直至无硫酸根离子(用 10%氯化钡溶液检查)为止。用亚沸蒸馏水将沉淀从滤纸上洗入原烧杯中,加入超纯盐酸 20mL 溶解沉淀(若不溶解,可加入浓过氧化氢溶液 1mL 以助溶解)完全后,用亚沸蒸馏水定容至 1000mL。溶液 1mL 约含 60mg 铍,需用过氧化氢比色法校正其准确浓度。

4.16 混合标准工作溶液:逐级稀释各金属离子的标准贮备溶液(4.9 至 4.15)后,分别按以下质量浓度(mg/L)配制成含 10%硝酸的混合标准工作溶液。

4.16.1 Fe 400。

4.16.2 Fe 400, Cr, Cu, Cd, Co, Ni, Mn, Pb 各 1.0, Sn, Fe 各 2.0, Be 0.5, Zn 3.0, Mn 4.0。

4.16.3 Fe 400, Al 50, Ca 25, Mg 25。

4.16.4 Fe 800。

5 样品的预富集

5.1 取 pH<2 的盐酸酸化的清澈水样 200mL 于 250mL 硬质玻璃烧杯中

5.2 加入无水乙醇(4.1)2mL、甲基橙指示剂(4.2)2 滴,逐滴加入纯化氨水(4.3)中和到指示剂刚变色(pH≈4),加入 Fe 工作溶液(4.4)2mL(若 200mL 水样中铁量大于 2mg 时可不加),搅匀。

5.3 加入铜试剂溶液(4.5)2mL,用玻璃棒搅匀,再用纯化氨水(4.3)调整至溶液 pH8~9。

5.4 放置 2~3h 或过夜。先在玻璃抽滤器(3.2)上垫好滤膜(4.6),将沉淀倾入并抽气过滤。

5.5 过滤毕,沉淀连同滤膜放回原烧杯,用热硝酸溶液(4.7)5mL 洗下残留在滤器上的沉淀,承接于原烧杯中。

5.6 加入过氧化氢(4.8)0.3mL,温热溶解滤膜上沉淀,滤膜用少许亚沸蒸馏水冲洗后弃去,将溶液在低温蒸发到 2mL 左右,冷却。

5.7 将制备溶液移入 10mL 带磨口玻璃塞的刻度比色管中,用亚沸蒸馏水定容至 5mL,供测定。

5.8 取 200mL 亚沸蒸馏水 2~4 份,以下步骤同 5,做空白试验。

6 分析步骤

6.1 样品分析

6.1.1 开启仪器,预热 20min,按 3.1.4~3.1.9 调试好仪器各项参数。

6.1.2 用混合标准工作溶液(4.16.1)作为低点,用(4.16.2)至(4.16.4)作为高点喷入等离子炬,按扣干扰方式进行 AES 测量。将样品制备溶液喷入等离子炬,测得水样中各金属元素的浓度,存入计算机磁盘。

6.1.3 由标准曲线查得相应各金属元素的浓度,并由计算机打印输出水样中各元素含量。

6.2 标准曲线的绘制

按混合标准溶液(4.16.1~4.16.4)配制成 4 个标准,以下步骤按 6.1 进行,测得各金属原子发射强度存入计算机磁盘。

7 结果的计算

按下式分别计算各元素的质量浓度:

$$\rho = [\rho_s + \sum(\rho_i - \rho_{si}) \times K_i] \times \frac{5}{V}$$

式中: ρ ——经校正后该金属的含量,mg/L;

ρ_s ——从标准曲线上查得未经校正的该金属原始质量浓度,mg/L;

ρ_i ——干扰元素 i 的质量浓度,mg/L;

ρ_{si} ——标准溶液中加入干扰元素 i 的质量浓度,mg/L;

K_i ——干扰元素 i 的干扰系数;

V ——取水样体积,mL;

5——水样经富集后定容体积,mL。

8 精密度和准确度

同一实验室,批内双份平行分析结果统计,水样中金属含量为其检测限的 3~5 倍时,Cr、Cd、Co、Ni、V、Be、Ti、Pb 及 Sn 的相对偏差在 20%以内。批间分析的相对偏差($n \leq 5$),一般也不大于 20%。由于环境中 Cu、Zn、Mn 等元素对空白污染影响较大,这些元素的相对偏差有时会大于 20%。对配制的含量分别为 1~12.5 μ g/L 的 12 个痕量元素标准,批内 4~6 次回收,其平均回收率在 92%~107%之间;用水样加入标准回收,其平均回收率在 93%~110%之间。

附 录 A
本标准的有关说明
(参考件)

A1 Fe 的 226.50nm、228.62nm 和 292.40nm 分别与 Cd 的 226.50nm、Co(Ⅱ)的 228.62nm 和 V(Ⅱ)的 292.40nm 波长重叠。本法采用 V(Ⅱ)311.07 nm 测量,铁谱不干扰;而 Fe 对 Cd 及 Co 的光谱干扰,已作了校正(见下表)。

干扰系数表

干扰元素相当被测元素校正值¹⁾

干扰元素 1mg/L	被 测 元 素 的 校 正 值(1×10^{-6} mg/L)											
	Cr	Cu	Mn	Cd	Zn	Co	Ni	V	Pb	Be	Ti	Sn
Fe	-2.0	-1.0	-2.0	-7.8	-3.8	-2.5	-3.8	-1.5	-12.0	0.0	-0.2	-7.9
Al	-0.5	-0.1	-0.4	-1.6	-3.0	-0.4	-0.4	-0.2	-64.5	0.0	0.0	-46.5
Ca	-0.1	-0.1	-0.0	-0.2	-0.8	-0.1	-0.3	-0.2	-0.2	0.0	0.0	-21.0
Mg	-1.5	-0.3	-0.3	-0.5	-0.3	-0.5	-1.5	-0.8	-3.5	0.0	-4.0	-10.0

注:1) 本表数据为已换算成取 200mL 水样,富集定容至 5mL 测量时的干扰系数。铁量达 6mg/200mL 时,对 12 个痕量元素干扰影响仍呈线性关系。

A2 通过沉淀分离后,本法对水样中钠、钾、钙和镁可分离 99%左右,铝分离 50%左右,溶液中剩余的基体成分比较简单。因用铁作载体,故在标准系列中匹配了相应的铁以抵消一部分铁对被测元素的干扰影响。

A3 ICP-AES 多元素同时测定,仪器参数的选配采用折衷的办法,而无法选用各元素的最佳条件,因而对入射功率、冷却氩气、进样氩气流量、观察高度等都要严格控制相对稳定,每隔一段时间,干扰系数要验证核实;尤其当换用不同雾化器时,其校正值稍有差异,必须验证,以免对分析结果带来不良影响。

A4 测定峰位的漂移,会影响铁对镉,铝对铅的干扰校正。进样氩气流量改变,对镉和铅的校正稍有影响,对其他元素无显著变化。

A5 共沉淀时,溶液中载体铁量小于 0.5mg/200mL 对 $\mu\text{g/L}$ 级痕量元素回收偏低;铁量在 mg/200mL 时,12 个痕量元素共沉淀完全。

A6 试验表明,加入铜试剂溶液(50g/L)2mL 足够使各痕量元素沉淀完全。

A7 测试工作环境对 Zn、Cu、Mn 等金属污染严重,分析时要特别注意,以免带来误差。

附加说明:

本标准由地质矿产部提出。

本标准由地质矿产部水文地质工程地质研究所归口。

本标准由地质矿产部湖北省中心实验室负责起草。

本标准主要起草人江宝林、颜约义。