

中华人民共和国国家环境保护标准

HJ 786-2016

固体废物 铅、锌和镉的测定
火焰原子吸收分光光度法

Solid waste—Determination of Lead, Zinc and Cadmium—
Flame Atomic Absorption Spectrometry

(发布稿)

本电子版为发布稿。请以中国环境科技出版社出版的正式标准文本为准。

2016-03-29发布

2016-05-01实施

环 境 保 护 部 发 布

目 次

前 言.....	.ii
1 适用范围.....	1
2 规范性引用文件.....	1
3 方法原理.....	1
4 干扰和消除.....	1
5 试剂和材料.....	2
6 仪器和设备.....	3
7 样品.....	4
8 分析步骤.....	6
9 结果计算与表示.....	7
10 精密度和准确度.....	9
11 质量保证和质量控制.....	10
12 废物处理.....	10
13 注意事项.....	10
附录 A (资料性附录) 标准加入法.....	12
附录 B (资料性附录) 方法的精密度和准确度	13

前　　言

为贯彻《中华人民共和国环境保护法》和《中华人民共和国固体废物污染环境防治法》，保护环境，保障人体健康，规范固体废物及固体废物浸出液中铅、锌和镉的测定方法，制定本标准。

本标准规定了测定固体废物及固体废物浸出液中铅、锌和镉的火焰原子吸收分光光度法。

本标准为首次发布。

本标准的附录 A、附录 B 为资料性附录。

本标准由环境保护部科技标准司组织制订。

本标准主要起草单位：江苏省环境监测中心、环境保护部环境标准研究所。

本标准验证单位：南京市环境监测中心站、浙江省环境监测中心、上海市环境监测中心、常州市环境监测中心站、马鞍山市环境监测中心站、连云港市环境监测中心站。

本标准环境保护部 2016 年 3 月 29 日批准。

本标准自 2016 年 5 月 1 日起实施。

本标准由环境保护部解释。

固体废物 铅、锌和镉的测定 火焰原子吸收分光光度法

警告：实验中使用的硝酸、高氯酸具有强氧化性和腐蚀性，盐酸、氢氟酸具有强挥发性和腐蚀性，操作时应按规定要求佩戴防护器具，溶液配制及样品预处理过程应在通风橱中进行操作。

1 适用范围

本标准规定了测定固体废物及固体废物浸出液中铅、锌和镉的火焰原子吸收分光光度法。

本标准适用于固体废物及固体废物浸出液中铅、锌和镉的测定。

当固体废物取样量为 0.5 g，消解后定容体积为 25 ml 时，铅、锌和镉的方法检出限分别为 2.0 mg/kg、2.0 mg/kg 和 0.3 mg/kg，测定下限分别为 8.0 mg/kg、8.0 mg/kg 和 1.2 mg/kg。当固体废物浸出液取样量为 50 ml，消解后定容体积为 50 ml 时，铅、锌和镉的方法检出限分别为 0.06 mg/L、0.06 mg/L 和 0.05 mg/L，测定下限分别为 0.24 mg/L、0.24 mg/L 和 0.20 mg/L。

2 规范性引用文件

本标准内容引用了下列文件或其中的条款。凡是不注明日期的引用文件，其有效版本适用于本标准。

HJ/T 20	工业固体废物采样制样技术规范
HJ/T 298	危险废物鉴别技术规范
HJ/T 299	固体废物 浸出毒性浸出方法 硫酸硝酸法
HJ/T 300	固体废物 浸出毒性浸出方法 醋酸缓冲溶液法
HJ 557	固体废物 浸出毒性浸出方法 水平振荡法

3 方法原理

固体废物或固体废物浸出液经酸消解后，试样中的待测元素在火焰原子化器中被离解为基态原子，该基态原子蒸气对元素空心阴极灯或无极放电灯发射的特征辐射谱线产生选择性吸收。在一定浓度范围内，其吸收强度与试样中待测物的质量浓度成正比。

4 干扰和消除

4.1 当钙的含量高于1000 mg/L时，抑制镉的吸收；钙含量为2000 mg/L时，信号抑制达19%。铁的含量超过100 mg/L时，抑制锌的吸收，加入硝酸镧可消除共存成分的干扰。当样品中含盐量很高，分析谱线波长低于350 nm时，出现非特征吸收，例如高浓度钙产生的背景吸收使铅

的测定结果偏高。

4.2 当样品基体成分复杂或者不明时，或加标回收率超过本方法质控要求范围时，应采用标准加入法进行试样测定并计算结果，参见附录A。

5 试剂和材料

除非另有说明，分析时均使用符合国家标准的分析纯试剂，实验用水为新制备的去离子水。

5.1 硫酸： $\rho(\text{H}_2\text{SO}_4) = 1.84 \text{ g/ml}$ ，优级纯。

5.2 硝酸： $\rho(\text{HNO}_3) = 1.42 \text{ g/ml}$ ，优级纯。

5.3 盐酸： $\rho(\text{HCl}) = 1.19 \text{ g/ml}$ ，优级纯。

5.4 氢氟酸： $\rho(\text{HF}) = 1.49 \text{ g/ml}$ ，优级纯。

5.5 高氯酸： $\rho(\text{HClO}_4) = 1.68 \text{ g/ml}$ ，优级纯。

5.6 过氧化氢： $\varphi(\text{H}_2\text{O}_2) = 30\%$ ，优级纯。

5.7 金属铅：光谱纯。

5.8 金属锌：光谱纯。

5.9 金属镉：光谱纯。

5.10 硝酸镧[La(NO₃)₃·6H₂O]：优级纯。

5.11 硝酸溶液：1+9 (v/v)，用硝酸（5.2）配制。

5.12 硝酸溶液：1+99 (v/v)，用硝酸（5.2）配制。

5.13 盐酸溶液：1+1 (v/v)，用盐酸（5.3）配制。

5.14 基体改进剂：硝酸镧溶液， $\varpi[\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}] = 5\%$ 。

准确称取5 g（精确至0.01 g）硝酸镧（5.10），用硝酸溶液（5.12）溶解并定容至100 ml容量瓶，备用。

5.15 铅标准贮备液： $\rho = 1000 \text{ mg/L}$ 。

准确称取1.000 g（精确至0.0001 g）金属铅（5.7），加入15 ml硝酸（5.2）溶解，必要时可加热溶解。全量转入1000 ml容量瓶中，用水定容至标线，摇匀。转入聚乙烯瓶中，于4℃以下冷藏、密封可保存两年。亦可使用市售有证标准溶液（铅单元素或含铅的多元素混合标准溶液）。

5.16 锌标准贮备液： $\rho = 1000 \text{ mg/L}$ 。

准确称取1.000 g（精确至0.0001 g）金属锌（5.8），加入15 ml硝酸（5.2）溶解，必要时

可加热溶解。全量转入1000 ml容量瓶中，用水定容至标线，摇匀。转入聚乙烯瓶中，于4°C以下冷藏、密封可保存两年。亦可使用市售有证标准溶液（锌单元素或含锌的多元素混合标准溶液）。

5.17 镉标准贮备液： $\rho=1000 \text{ mg/L}$ 。

准确称取1.000 g（精确至0.0001 g）金属镉（5.9），加入15 ml硝酸（5.2）溶解，必要时可加热溶解。全量转入1000 ml容量瓶中，用水定容至标线，摇匀。转入聚乙烯瓶中，于4°C以下冷藏、密封可保存两年。亦可使用市售有证标准溶液（镉单元素或含镉的多元素混合标准溶液）。

5.18 铅标准使用液： $\rho=100 \text{ mg/L}$ 。

准确移取铅标准贮备液（5.15）10.00 ml于100 ml容量瓶中，用硝酸溶液（5.12）定容至标线，摇匀。临用现配。

5.19 锌标准使用液： $\rho=100 \text{ mg/L}$ 。

准确移取锌标准贮备液（5.16）10.00 ml于100 ml容量瓶中，用硝酸溶液（5.12）定容至标线，摇匀。临用现配。

5.20 镉标准使用液： $\rho=100 \text{ mg/L}$ 。

准确移取镉标准贮备液（5.17）10.00 ml于100 ml容量瓶中，用硝酸溶液（5.12）定容至标线，摇匀。临用现配。

5.21 乙炔：纯度 $\geq 99.5\%$ 。

5.22 空气：可由空气压缩机或压缩空气钢瓶提供。

6 仪器和设备

6.1 火焰原子吸收分光光度计。

6.2 铅空心阴极灯，锌空心阴极灯，镉空心阴极灯。

6.3 空气压缩机，应备有除水、除油和除尘装置。

6.4 电热板或石墨消解仪：具有温控功能（温度稳定 $\pm 5 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ），最高温度可设定至 200 °C。

6.5 微波消解仪：输出功率 1000 W~1600 W。具有可编程控制功能，可对温度、压力和时间（升温时间和保持时间）进行全程监控；具有安全防护功能。

6.6 分析天平：精度为 0.1 mg。

6.7 聚四氟乙烯坩埚：50 ml。

6.8 筛：非金属筛，100 目。

6.9 一般实验室常用仪器和设备。

7 样品

7.1 样品采集与保存

按照 HJ/T 20 和 HJ/T 298 的相关规定进行固体废物样品的采集与保存。

7.2 样品制备

7.2.1 固体废物

按照 HJ/T 20 的相关规定进行固体废物样品的制备。对于固态废物或可干化半固态废物样品，准确称取 10 g (m_1 , 精确至 0.01 g) 样品，自然风干或冷冻干燥，再次称重 (m_2 , 精确至 0.01 g)，研磨，全部过 100 目筛 (6.7) 备用。

7.2.2 固体废物浸出液

按照 HJ/T 299、HJ/T 300 或 HJ 557 的相关规定进行固体废物浸出液的制备。浸出液如不能及时进行分析，应加硝酸 (5.2) 酸化至 $\text{pH} < 2$ ，可保存 14 d。

7.3 试样的制备

7.3.1 固体废物试样

7.3.1.1 电热板消解法

称取 0.25 g~1.00 g 过筛后的样品 (m_3 , 精确至 0.1 mg) 于 50 ml 聚四氟乙烯坩埚 (6.6) 中。用少量水润湿样品后加入 5 ml 盐酸 (5.3)，于通风橱内的电热板 (6.3) 上约 120 °C 加热，使样品初步消解，待蒸发至约剩 3 ml 时取下稍冷。加入 5 ml 硝酸 (5.2)、5 ml 氢氟酸 (5.4)、3 ml 高氯酸 (5.5)，加盖后于电热板上约 160 °C 加热 1 h。开盖，电热板温度控制在 170 °C~180 °C 继续加热，并经常摇动坩埚。当加热至冒浓白烟时，加盖使黑色有机碳化物充分分解。待坩埚壁上的黑色有机物消失后，开盖，驱赶白烟并蒸至内容物呈粘稠状。视消解情况，可补加 3 ml 硝酸 (5.2)、3 ml 氢氟酸 (5.4) 和 1 ml 高氯酸 (5.5)，重复上述消解过程。当白烟再次冒尽且内容物呈粘稠状时，取下坩埚稍冷，加入 1 ml 硝酸溶液 (5.12) 温热溶解可溶性残渣，冷却后全量转移至 25 ml 容量瓶，用适量实验用水淋洗坩埚盖和内壁，洗液并入 25 ml 容量瓶，用实验用水定容至标线，摇匀，待测。如果消解液中含有未溶解颗粒，需进行过滤、离心分离或者自然沉降。

注 1：加热时勿使样品有大量的气泡冒出，否则会造成样品的损失。

注 2：若固体废物中铅、锌或镉的含量较高，试样消解后定容体积可根据实际情况确定。

注 3：若使用石墨消解仪替代电热板消解样品，可参照上述步骤进行。

7.3.1.2 微波消解法

称取 0.25 g~1.00 g 过筛后的样品 (m_3 , 精确至 0.1 mg) 于微波消解罐中。用少量水润湿样品后加入 5 ml 硝酸 (5.2)、5 ml 盐酸 (5.3)、3 ml 氢氟酸 (5.4) 和 1 ml 过氧化氢 (5.6)，按照表 1 的升温程序进行消解。冷却后将微波消解罐中的内容物全量转移至 50 ml 聚四氟乙烯坩埚，加入 1 ml 高氯酸 (5.5)，置于电热板上 170 °C~180 °C 驱赶白烟，至内容物呈粘稠状。取下坩埚稍冷，加入 1 ml 硝酸溶液 (5.12)，温热溶解可溶性残渣，冷却后全量转移至 25 ml 容量瓶，用适量实验用水淋洗坩埚盖和内壁，洗液并入 25 ml 容量瓶，用实验用水定容至标线，摇匀，待测。如果消解液中含有未溶解颗粒，需进行过滤、离心分离或者自然沉降。

表 1 固体废物微波消解法升温程序参考表

升温时间 (min)	消解功率 (W)	消解温度 (°C)	保持时间 (min)
12	400	室温~160	3
5	500	160~180	3
5	500	180~200	10

7.3.2 固体废物浸出液试样

7.3.2.1 电热板消解法

量取 50 ml 浸出液 (7.2.2) 于 150 ml 三角瓶中，加入 5 ml 硝酸 (5.2)，摇匀。在三角瓶口插入小漏斗，置于电热板上 120 °C 加热，在微沸状态下将样品加热至约 5 ml，取下冷却。加入 3 ml 硝酸 (5.2)，加入 1 ml 高氯酸 (5.5)，直至消解完全（消解液澄清，或消解液色泽及透明度不再变化），继续于 180 °C 蒸发至近干，取下稍冷，加入 1 ml 硝酸溶液 (5.12)，温热溶解可溶性残渣，冷却后用适量实验用水淋洗小漏斗和三角瓶内壁，将消解液全量转移至 50 ml 容量瓶，用实验用水定容至标线，摇匀，待测。如果消解液中含有较多杂质，需进行过滤、离心分离或者自然沉降。

7.3.2.2 微波消解法

量取 50 ml 浸出液 (7.2.2)（可根据消解罐容积和样品浓度高低确定浸出液量取体积，最终溶液体积不得超过仪器规定的限值）于微波消解罐中，加入 5 ml 硝酸 (5.2)，按说明书的要求盖紧消解罐。将消解罐放在微波炉转盘上。按照表 2 的升温程序进行消解。消解结束后，待消解罐在微波消解仪内冷却至室温后取出。放至通风橱内小心打开消解罐的盖子，释放其中的气体。将消解液全量转移至聚四氟乙烯坩埚，用适量实验用水淋洗消解罐内壁，洗液并入聚四氟乙烯坩埚，在电热板上于微沸状态下加热至近干。用适量实验用水淋洗坩埚内壁，将坩埚内容物及洗液全量转移至 50 ml 容量瓶，用实验用水定容至标线，摇匀，待测。如果消

解液中含有较多杂质，需进行过滤、离心分离或者自然沉降。

表 2 固体废物浸出液微波消解法升温程序参考表

升温时间 (min)	消解功率 (W)	消解温度 (°C)	保持时间 (min)
10	400	室温~150	5
5	500	150~180	5

注 4：由于固体废物种类较多，所含有机质差异较大，在消解时各种酸的用量可视消解情况酌情增减；电热板温度不宜太高，防止聚四氟乙烯坩埚变形；样品消解时，须防止蒸干，以免待测元素损失。

7.3.3 空白样品的制备

7.3.3.1 固体废物空白

使用空容器按照 7.3.1 的步骤制备固体废物空白样品。

7.3.3.2 固体废物浸出液空白

使用实验用水配制成浸提剂，按照 7.2.2 制备固体废物浸出液空白，按照 7.3.2 的步骤进行消解。

8 分析步骤

8.1 仪器参考条件

不同型号火焰原子吸收分光光度计的最佳测定条件不同，可根据仪器使用说明书要求优化测试条件。仪器参考测量条件见表 3。

表 3 仪器参考测量条件

元 素	铅 (Pb)	锌 (Zn)	镉 (Cd)
测定波长 (nm)	283.3	213.9	228.8
通带宽度 (nm)	0.5	1.0	0.5
灯电流 (mA)	8.0	5.0	5.0
火焰类型	乙炔-空气，中性	乙炔-空气，贫燃	乙炔-空气，贫燃

8.2 标准曲线的绘制

8.2.1 铅标准曲线系列

分别准确移取 0.00 ml、0.50 ml、1.00 ml、2.00 ml、4.00 ml、8.00 ml 和 10.0 ml 铅标准使用液（5.18）于一组 100 ml 容量瓶中，用硝酸溶液（5.12）定容至标线，摇匀。此标准系列含铅分别为 0.00 mg/L、0.50 mg/L、1.00 mg/L、2.00 mg/L、4.00 mg/L、8.00 mg/L 和 10.0 mg/L。按照仪器参考条件（8.1），用硝酸溶液（5.12）调节仪器零点后，从低浓度到高浓度依次吸入标准系列，测量相应的吸光度，以相应吸光度为纵坐标，以铅标准系列质量浓度为横坐标，建立铅的校准曲线。

8.2.2 锌标准曲线系列

分别准确移取 0.00 ml、0.50 ml、1.00 ml、2.00 ml、3.00 ml、4.00 ml 和 5.00 ml 锌标准使用液（5.19）于一组 100 ml 容量瓶中，用硝酸溶液（5.12）定容至标线，摇匀。此标准系列含锌分别为 0.00 mg/L、0.50 mg/L、1.00 mg/L、2.00 mg/L、3.00 mg/L、4.00 mg/L 和 5.00 mg/L。按照仪器参考条件（8.1），用硝酸溶液（5.12）调节仪器零点后，从低浓度到高浓度依次吸入标准系列，测量相应的吸光度，以相应吸光度为纵坐标，以锌标准系列质量浓度为横坐标，建立锌的校准曲线。

8.2.3 镉标准曲线系列

分别准确移取 0.00 ml、0.50 ml、1.00 ml、2.00 ml、3.00 ml、4.00 ml 和 5.00 ml 镉标准使用液（5.20）于一组 100 ml 容量瓶中，用硝酸溶液（5.12）定容至标线，摇匀。此标准系列含镉分别为 0.00 mg/L、0.50 mg/L、1.00 mg/L、2.00 mg/L、3.00 mg/L、4.00 mg/L 和 5.00 mg/L。按照仪器参考条件（8.1），用硝酸溶液（5.12）调节仪器零点后，从低浓度到高浓度依次吸入标准系列，测量相应的吸光度，以相应吸光度为纵坐标，以镉标准系列质量浓度为横坐标，建立镉的校准曲线。

8.3 空白样品测定

制备好的空白试样（7.3.3），按照与建立校准曲线相同的条件进行测定。

8.4 样品测定

制备好的试样（7.3.1 或 7.3.2），按照与建立校准曲线相同的条件进行测定。

9 结果计算与表示

9.1 结果计算

9.1.1 固体废物

9.1.1.1 固态或可干化半固态固体废物

固体废物中待测元素的含量 ω (mg/kg) 按照公式 (1) 计算：

$$\omega = \frac{(\rho - \rho_0) \times V_0}{m_3} \times \frac{m_2}{m_1} \quad (1)$$

式中： ω —— 固体废物中待测元素的含量，mg/kg；

ρ —— 由校准曲线查得试样中元素的质量浓度，mg/L；

ρ_0 —— 实验室空白试样中元素的质量浓度，mg/L；

V_0 ——消解后试样的定容体积, ml;

m_1 ——干燥前固体废物样品的称取量, g;

m_2 ——干燥后固体废物样品的质量, g;

m_3 ——研磨过筛后试样的称取量, g。

9.1.1.2 液态或无需干化的半固态固体废物

固体废物中待测元素的含量 ω (mg/kg) 按照公式 (2) 计算:

$$\omega = \frac{(\rho - \rho_0) \times V_0}{m_3} \quad (2)$$

式中: ω ——固体废物中待测元素的含量, mg/kg;

ρ ——由校准曲线查得试样中元素的质量浓度, mg/L;

ρ_0 ——实验室空白试样中元素的质量浓度, mg/L;

V_0 ——消解后试样的定容体积, ml;

m_3 ——固体废物样品的称取量, g。

9.1.2 固体废物浸出液

固体废物浸出液中待测元素的质量浓度 ρ (mg/L) 按公式 (3) 计算:

$$\rho = \frac{(\rho_1 - \rho_0) \times V_0}{V} \quad (3)$$

式中: ρ ——固体废物浸出液中待测元素的质量浓度, mg/L;

ρ_1 ——由校准曲线查得试样中元素的质量浓度, mg/L;

ρ_0 ——实验室空白试样中元素的质量浓度, mg/L;

V ——固体废物浸出液消解时的取样体积, ml;

V_0 ——固体废物浸出液消解后的试样定容体积, ml。

9.2 结果表示

对于固体废物, 当测定结果小于 100 mg/kg 时, 保留小数点后一位; 当测定结果大于或等于 100 mg/kg 时, 保留三位有效数字。

对于固体废物浸出液, 当测定结果小于 1.00 mg/L 时, 保留小数点后两位; 当测定结果大

于或等于 1.00 mg/L 时，保留三位有效数字。

10 精密度和准确度

10.1 精密度

六家实验室分别对含铅、锌、镉的 ESS-1、GSS-1 和 ISS-2 标准样品进行了 6 次重复测定：

铅的实验室内相对标准偏差分别为 1.6%~2.9%、1.4%~3.4%、1.2%~1.8%；实验室间相对标准偏差分别为 1.1%、1.6%、0.7%；重复性限 r 分别为 1.5 mg/kg、7.0 mg/kg、669 mg/kg；再现性限 R 分别为 1.5 mg/kg、7.7 mg/kg、696 mg/kg。锌的实验室内相对标准偏差分别为 1.3%~4.1%、1.3%~2.7%、1.7%~5.1%；实验室间相对标准偏差分别为 1.6%、0.9%、2.3%；重复性限 r 分别为 4.4 mg/kg、37 mg/kg、4883 mg/kg；再现性限 R 分别为 4.7 mg/kg、38 mg/kg、5276 mg/kg。镉的实验室内相对标准偏差分别为 10%~16%、2.8%~4.5%、1.5%~2.8%；实验室间相对标准偏差分别为 13%、2.1%、1.1%；重复性限 r 分别为 0.09 mg/kg、0.41 mg/kg、3.28 mg/kg；再现性限 R 分别为 0.12 mg/kg、0.45 mg/kg、3.43 mg/kg。

六家实验室分别对含铅、锌、镉的低、中、高三三种不同含量的固废样品浸出液进行了 6 次重复测定：

铅的实验室内相对标准偏差分别为 3.4%~7.0%、1.6%~4.8%、5.0%~6.6%；实验室间相对标准偏差分别为 2.1%、1.1%、3.9%；重复性限 r 分别为 0.05 mg/L、0.08 mg/L、0.36 mg/L；再现性限 R 分别为 0.05 mg/L、0.08 mg/L、0.41 mg/L。锌的实验室内相对标准偏差分别为 3.4%~4.6%、5.9%~9.7%、4.1%~6.8%；实验室间相对标准偏差分别为 4.5%、7.1%、3.4%；重复性限 r 分别为 0.07 mg/L、0.30 mg/L、0.48 mg/L；再现性限 R 分别为 0.10 mg/L、0.37 mg/L、0.52 mg/L。镉的实验室内相对标准偏差分别为 4.6%~8.6%、3.7%~8.5%、2.2%~5.6%；实验室间相对标准偏差分别为 7.0%、4.7%、4.2%；重复性限 r 分别为 0.02 mg/L、0.05 mg/L、0.06 mg/L；再现性限 R 分别为 0.03 mg/L、0.06 mg/L、0.09 mg/L。

精密度数据详见附表 B.1 和附表 B.2。

10.2 准确度

六家实验室分别对含铅、锌、镉的 ESS-1、GSS-1 和 ISS-2 标准样品进行了测定：

铅的相对误差分别为 -1.06%~1.48%、-2.40%~1.89%、-1.08%~1.15%；相对误差最终值分别为 $0.02\pm2.18\%$ 、 $-0.34\pm3.08\%$ 、 $0.22\pm1.48\%$ 。锌的相对误差分别为 -1.45%~2.96%、-0.88%~1.64%、-3.68%~2.83%；相对误差最终值分别为 $1.29\pm3.22\%$ 、 $-0.12\pm1.78\%$ 、 $0.63\pm4.58\%$ 。镉的相对误差分别为 161%~262%、-2.05%~3.45%、-1.84%~0.64%；相对

误差最终值分别为 $193\% \pm 76.4\%$ 、 $0.57\% \pm 4.28\%$ 、 $-0.62\% \pm 2.10\%$ 。

六家实验室分别对含铅、锌、镉的三种不同浓度的固体废物浸出液样品进行加标回收测试：

铅的加标回收率分别为 $96.3\% \sim 106\%$ 、 $93.5\% \sim 106\%$ 、 $88.0\% \sim 103\%$ ；加标回收率最终值分别为 $101\% \pm 7.9\%$ 、 $97.8\% \pm 10.1\%$ 、 $94.0\% \pm 10.2\%$ 。锌的加标回收率分别为 $91.9\% \sim 95.7\%$ 、 $90.7\% \sim 105\%$ 、 $90.3\% \sim 108\%$ ；加标回收率最终值分别为 $93.2\% \pm 3.0\%$ 、 $95.8\% \pm 10.0\%$ 、 $97.3\% \pm 12.4\%$ 。镉的加标回收率分别为 $91.3\% \sim 106\%$ 、 $89.1\% \sim 97.8\%$ 、 $91.8\% \sim 105\%$ ；加标回收率最终值分别为 $96.5\% \pm 10.2\%$ 、 $93.0\% \pm 7.4\%$ 、 $97.5\% \pm 11.4\%$ 。

准确度数据详见附表 B.3 和附表 B.4。

11 质量保证和质量控制

11.1 每批样品至少做2个实验室空白，其测定结果应低于方法检出限。

11.2 每次分析应绘制校准曲线，相关系数应 ≥ 0.999 。否则需重新绘制校准曲线。

11.3 每10个样品应分析一个校准曲线的中间浓度点，其测定结果与校准曲线该点浓度的相对偏差应 $\leq 10\%$ 。否则需重新绘制校准曲线。

11.4 每分析20个样品应进行一次仪器零点校正。

11.5 每批样品至少按10%的比例进行平行双样测定，样品数量少于10个时，应至少测定一个平行双样，两次测定结果的相对偏差 $\leq 20\%$ 。

11.6 每批样品至少应做10%加标回收试验，样品数量少于10个时至少做一个，加标回收率应为 $80\% \sim 120\%$ 。

11.7 成批量测定样品时，每10个样品为一组，加测一个待测元素的质控样品，用以检查仪器的漂移程度。当质控样品测定值超出允许范围时，需用标准溶液对仪器重新调整，再继续测定。

12 废物处理

实验过程中产生的废液和废物应分类收集，委托具有资质的单位处置。

13 注意事项

13.1 实验所使用的坩埚和玻璃容器均须用硝酸溶液（5.11）浸泡12 h以上，并用自来水和实验用水依次冲洗干净，置于洁净的环境中晾干。对于新使用的或疑似受污染的容器，应用热盐

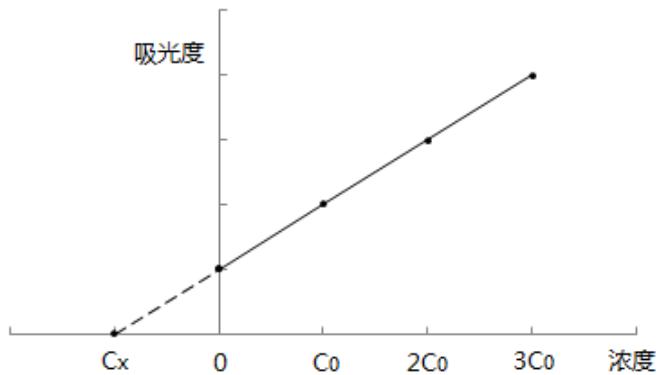
酸溶液（5.13）浸泡（温度高于80 °C，低于沸腾温度）至少2 h，再用热硝酸溶液（5.11）浸泡至少2 h，并用自来水和实验用水依次冲洗干净，置于洁净的环境中晾干。

13.2 在样品溶液加热至近干时，温度不宜太高，以免崩溅。

附录 A
(资料性附录)
标准加入法

A. 1 校准曲线绘制方法

分别量取四份等量待测试样(浓度为 C_x)，配制总体积相同的四份溶液。第一份不加标准溶液，第二、三、四份分别按比例加入不同浓度的标准溶液，四份溶液的浓度分别为： C_x 、 C_x+C_0 、 C_x+2C_0 、 C_x+3C_0 ；加入标准溶液 C_0 的浓度约等于 0.5 倍量的试样浓度，即 $C_0 \approx 0.5C_x$ 。用空白溶液调零，在相同条件下依次测定四份溶液的吸光度。以吸光度为纵坐标，加入标准溶液的浓度为横坐标，绘制校准曲线，曲线反相延伸与横坐标的交点即为待测试样的浓度。待测试样浓度与对应吸光度的关系见图 A.1。



附图 A.1 待测样品浓度与对应吸光度的关系

A. 2 注意事项

A.2.1 本方法只适用于待测样品浓度与吸光度呈线性的区域。

A.2.2 加入标准溶液所引起的体积误差不应超过 0.5%。

A.2.3 本方法只能消除基体效应造成的影响，不能消除背景吸收的影响。

A. 3 标准加入法的适用性判断

测定待测试样的吸光度为 A ，从校准曲线上查得浓度为 x 。再向待测试样中加入标准溶液，加标浓度为 s ，测定其吸光度为 B ，从校准曲线上查得浓度为 y 。按照公式 (B.1) 计算待测试样的浓度 c ：

$$c = \left(\frac{s}{y - x} \right) \times x \quad (B.1)$$

当存在基体效应时， $\frac{s}{y - x}$ 在 0.5~1.5 之间，可用标准加入法；当 $\frac{s}{y - x}$ 超出此范围时，标准加入法不适用。

附录B

(资料性附录)

方法的精密度和准确度

附表 B.1、B.2、B.3、B.4 为本方法的精密度和准确度汇总表。

表 B.1 固体废物方法精密度

元素名称	总均值 (mg/kg)	实验室相对 标准偏差 (%)	实验室间相对标 准偏差 (%)	重复性限 r (mg/kg)	再现性限 R (mg/kg)
Pb	23.6	1.6~2.9	1.1	1.5	1.5
	98.0	1.4~3.4	1.6	7.0	7.7
	1.61×10^4	1.2~1.8	0.7	669	696
Zn	55.9	1.3~4.1	1.6	4.4	4.7
	680	1.3~2.7	0.9	36.6	37.5
	4.40×10^4	1.7~5.1	2.3	4.8×10^3	5.2×10^3
Cd	0.24	10~16	13	0.1	0.1
	4.3	2.8~4.5	2.1	0.4	0.5
	57.0	1.5~2.8	1.1	3.3	3.4

表 B.2 固体废物浸出液方法精密度

元素名称	总均值 (mg/L)	实验室相对 标准偏差 (%)	实验室间相对标 准偏差 (%)	重复性限 r (mg/L)	再现性限 R (mg/L)
Pb	0.33	3.4~7.0	2.1	0.05	0.05
	0.84	1.6~4.8	1.1	0.08	0.08
	2.21	5.0~6.6	3.9	0.36	0.41
Zn	0.66	3.4~4.6	4.5	0.07	0.10
	1.28	5.9~9.7	7.1	0.30	0.37
	2.93	4.1~6.8	3.4	0.48	0.52
Cd	0.10	4.6~8.6	7.0	0.02	0.03
	0.32	3.7~8.5	4.7	0.05	0.06
	0.55	2.2~5.6	4.2	0.06	0.09

表 B. 3 固体废物方法准确度

元素名称	样品编号	标准值 (mg/kg)	总均值 (mg/kg)	相对误差 (%)	相对误差最终值 (%)
Pb	ESS-1	23.6±1.2	23.6	-1.1~1.5	0.0±2.2
	GSS-1	98±6	98.0	-2.4~1.9	-0.3±3.1
	ISS-2	16 100±600	1.61×10 ⁴	-1.1~1.2	0.2±1.5
Zn	ESS-1	55.2±3.4	55.9	-1.4~3.0	1.3±3.2
	GSS-1	680±25	680	-0.9~1.6	-0.1±1.8
	ISS-2	44 000±3 800	4.40×10 ⁴	-3.7~2.8	0.6±4.6
Cd	ESS-1	0.083±0.011	0.24	161~262	193±7.6.4
	GSS-1	4.3±0.4	4.3	-2.1~3.5	0.6±4.3
	ISS-2	57±2	57.0	-1.8~0.6	-0.6±2.1

表 B. 4 固体废物浸出液方法准确度

元素名称	浓度 (mg/L)	加标浓度 (mg/L)	加标回收率 (%)	加标回收率最终值 (%)
Pb	0.33	1.00	96.3~106	101±7.9
	0.84	1.00	93.5~106	97.8±10.1
	2.21	1.00	88.0~103	94.0±10.2
Zn	0.66	1.00	91.9~95.7	93.2±3.0
	1.28	1.00	90.7~105	95.8±10.0
	2.93	3.00	90.3~108	97.3±12.4
Cd	0.10	0.50	91.3~106	96.5±10.2
	0.32	1.00	89.1~97.8	93.0±7.4
	0.55	1.00	91.8~105	97.5±11.4