

中华人民共和国国家环境保护标准

HJ 781-2016

固体废物 22 种金属元素的测定

电感耦合等离子体发射光谱法

**Solid waste – Determination of 22 metal elements –
Inductively coupled plasma optical emission spectrometry**

(发布稿)

本电子版为发布稿。请以中国环境科学出版社出版的正式标准文本为准。

2016-02-01发布

2016-03-01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.....	2
5 试剂和材料.....	2
6 仪器和设备.....	3
7 样品.....	3
8 分析步骤.....	5
9 结果计算与表示.....	6
10 精密度和准确度.....	7
11 质量保证和质量控制.....	8
12 废物处理.....	9
13 注意事项.....	9
附录 A (规范性附录) 各元素方法检出限和测定下限	10
附录 B (资料性附录) 方法的精密度	11
附录 C (资料性附录) 方法的准确度	17
附录 D (资料性附录) 元素测定波长及元素间干扰	20
附录 E (资料性附录) 标准加入法	22

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，规范固体废物中 22 种金属元素的测定方法，制定本标准。

本标准规定了测定固体废物和固体废物浸出液中 22 种金属元素的电感耦合等离子体发射光谱法。

本标准为首次发布。

本标准的附录 A 为规范性附录，附录 B、附录 C、附录 D 和附录 E 均为资料性附录。

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。

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站、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 2 月 1 日批准。

本标准自 2016 年 3 月 1 日起实施。

本标准由环境保护部解释。

固体废物 22 种金属元素的测定

电感耦合等离子体发射光谱法

警告：实验中使用的高氯酸、硝酸、过氧化氢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用品，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 22 种金属元素的电感耦合等离子体发射光谱法。

本标准适用于固体废物及固体废物浸出液中银 (Ag)、铝 (Al)、钡 (Ba)、铍 (Be)、钙 (Ca)、镉 (Cd)、钴 (Co)、铬 (Cr)、铜 (Cu)、铁 (Fe)、钾 (K)、镁 (Mg)、锰 (Mn)、钠 (Na)、镍 (Ni)、铅 (Pb)、锶 (Sr)、钛 (Ti)、钒 (V)、锌 (Zn)、铊 (Tl)、锑 (Sb) 等 22 种金属元素的测定。若通过验证，本标准也可适用于其他痕量金属元素的测定。

固体废物样品量为 0.25 g，消解后定容体积为 25.0 ml 时，22 种金属元素的方法检出限为 0.04 mg/kg ~ 8.9 mg/kg，测定下限为 0.16 mg/kg ~ 35.6 mg/kg。固体废物浸出液中 22 种金属元素的方法检出限为 0.004 mg/L ~ 0.35 mg/L，测定下限为 0.016 mg/L ~ 1.40 mg/L。详见附录 A。

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。

GB 5086.1	固体废物 浸出毒性浸出方法 翻转法
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，进入等离子体发射光谱仪的雾化器中被雾化，由氩载气带入等离子体火炬中，目标元素在等离子体火炬中被气化、电离、激发并辐射出特征谱线。特征光谱的强度与试样中待测元素的含量在一定范围内呈正比。

4 干扰和消除

4.1 光谱干扰

光谱干扰主要包括连续背景和谱线重叠干扰。校正光谱干扰常用的方法是背景扣除法（根据单元素试验确定扣除背景的位置及方式）及干扰系数法。也可以在混合标准溶液中采用基体匹配的方法消除其影响。

当存在单元素干扰时，可按公式（1）求得干扰系数。

$$K_t = \frac{(Q' - Q)}{Q} \quad (1)$$

式中： K_t ——干扰系数；

Q' ——在分析元素波长位置测得的含量；

Q ——分析元素的含量；

Q_t ——干扰元素的含量。

通过配制一系列已知干扰元素含量的溶液，在分析元素波长的位置测定其 Q' ，根据公式（1）求出 K_t ，然后进行人工扣除或计算机自动扣除。一般情况下，固体废物及固体废物浸出液样品中各元素含量浓度较低，光谱和基体元素间干扰可以忽略。当各元素含量浓度较高时，目标元素测定波长光谱干扰及相关干扰系数见附录 D。注意不同仪器测定的干扰系数会有区别。

4.2 非光谱干扰

非光谱干扰主要包括化学干扰、电离干扰、物理干扰以及去溶剂干扰等，在实际分析过程中各类干扰很难截然分开。是否予以补偿和校正，与样品中干扰元素的浓度有关。此外，物理干扰一般由样品的粘滞程度及表面张力变化而致，尤其是当样品中含有大量可溶盐或样品酸度过高，都会对测定产生干扰。消除此类干扰的最常见的方法是稀释法以及标准加入法。标准加入法见附录E。

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

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

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

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

5.5 高氯酸： $\rho(\text{HClO}_4) = 1.76 \text{ g/ml}$ ，优级纯。

5.6 过氧化氢: φ (H_2O_2) =30 %, 优级纯。

5.7 硝酸溶液: 1+1 (v/v), 用浓硝酸 (5.2) 配制。

5.8 硝酸溶液: 1+99 (v/v), 用浓硝酸 (5.2) 配制。

5.9 盐酸溶液: 1+1 (v/v), 用浓盐酸 (5.3) 配制。

5.10 单元素标准贮备液: $\rho=1000 \text{ mg/L}$ 。

可用高纯度的金属 (纯度大于99.99%) 或金属盐类 (基准或高纯试剂) 配制成1000 mg/L 含1%硝酸 (5.8) 的标准贮备液。也可购买市售有证标准溶液。

5.11 单元素标准使用液。

分别移取单元素标准贮备液 (5.10) 稀释配制。稀释时补加一定量的硝酸 (5.7), 使标准使用液的硝酸含量为1%。

5.12 多元素混合标准溶液。

根据元素间相互干扰的情况和标准溶液的性质分组制备, 其浓度应根据分析样品及待测元素而定, 标液的酸度尽量与待测试样的酸度保持一致, 均为1%的硝酸。多元素混合标准溶液分组情况见表1。

表1 多元素混合标准溶液分组情况表

分组	元素
1	Ag、Be
2	V、Ti
3	Al、Ba、Fe、Mn、Ca、Mg、K、Na
4	Sr、Sb
5	Co、Cr、Cu、Ni、Pb、Zn
6	Cd、Tl

5.13 氩气: 纯度不低于 99.99%。

6 仪器和设备

6.1 电感耦合等离子体发射光谱仪。

6.2 微波消解仪: 具有程序温控功能, 最大功率范围 600 W~1500 W。

6.3 温控电热板: 控制精度±2.5 °C。

6.4 分析天平: 精度±0.0001 g。

6.5 聚四氟乙烯坩埚: 50 ml。

6.6 聚四氟乙烯坩埚: 100 ml。

6.7 筛: 非金属筛, 100 目。

6.8 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。对于固态或可干化的半固态样品，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 557、HJ/T 299、HJ/T 300 或 GB 5086.1 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，应加浓硝酸 (5.2) 酸化 (1 L 浸出液加入 10 ml 硝酸 (5.2))，并尽快消解，不要超过 24 h。

7.3 试样制备

7.3.1 固体废物试样

7.3.1.1 微波消解法

对于固态或可干化的半固态样品，称取 0.1 g~0.5 g (m_3 , 精确至 0.0001 g) 过筛样品 (7.2.1)；对于液态或无需干化的半固态样品，直接称取 0.5 g (m_3 , 精确至 0.0001 g) 样品（含油固体废物应适当少取）。置于微波消解罐中，用少量水润湿后加入 9 ml 浓硝酸 (5.2)、2 ml 浓盐酸 (5.3)、3 ml 氢氟酸 (5.4) 及 1 ml 过氧化氢 (5.6)，按照表 2 的升温程序进行消解。微波消解后的样品需冷却至少 15 分钟后取出，用少量实验用水将微波消解罐中全部内容物转移至 50 ml 聚四氟乙烯坩埚 (6.5) 中，加入 2 ml 高氯酸 (5.5)，置于电热板上加热至 160 °C~180 °C，驱赶至白烟冒尽，且内容物呈粘稠状。取下坩埚稍冷，加入 2 ml 硝酸溶液 (5.8)，温热溶解残渣。冷却后转移至 25 ml 容量瓶中，用适量硝酸溶液 (5.8) 淋洗坩埚，将淋洗液全部转移至 25 ml 容量瓶中，用硝酸溶液 (5.8) 定容至标线，混匀，待测。

表 2 固体废物微波消解参考升温程序

升温时间 (min)	消解温度 (°C)	保持时间 (min)
5	室温~120	3
3	120~160	3
3	160~180	10

注 1：最终消解后仍有颗粒物沉淀，则需离心或以 0.45 μm 膜过滤后定容。

注 2：有机质含量较高的样品，需提前加入 5 ml 浓硝酸 (5.2) 浸泡过夜。

7.3.1.2 电热板消解法

对于固态或可干化的半固态样品，称取 0.1 g~0.5 g (m_3 , 精确至 0.0001 g) 过筛样品 (7.2.1)；对于液态或无需干化的半固态样品，直接称取 0.5 g (m_3 , 精确至 0.0001 g) 样品（含油固体废物应适当少取）。置于聚四氟乙烯坩埚 (6.5) 中，在通风橱内，向坩埚中加入 1 ml 实验用水湿润样品，加入 5 ml 浓盐酸 (5.3) 置于电热板上以 180 °C~200 °C 加热至近干，取下稍冷。加入 5 ml 浓硝酸 (5.2)、5 ml 氢氟酸 (5.4)、3 ml 高氯酸 (5.5)，加盖后于电热板上 180 °C 加热至余液为 2 ml，继续加热，并摇动坩埚。当加热至冒浓白烟时，加盖使黑色有机碳化物

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 浓硝酸（5.2）、3 ml 氢氟酸（5.4）、1 ml 高氯酸（5.5），重复上述消解过程。取下坩埚稍冷，加入 2 ml 硝酸溶液（5.8），温热溶解可溶性残渣。冷却后转移至 25 ml 容量瓶中，用适量硝酸溶液（5.8）淋洗坩埚，将淋洗液全部转移至容量瓶中，用硝酸溶液（5.8）定容至标线，混匀，待测。

注 3：有机质含量较高的样品，需提前加入 5 ml 浓硝酸（5.2）浸泡过夜。

7.3.2 固体废物浸出液试样

7.3.2.1 微波消解法

量取固体废物浸出液样品（7.2.2）25.0 ml 至微波消解罐中，加入 5 ml 浓硝酸（5.2），按微波消解仪器说明装好消解罐，按照表 3 的升温程序进行消解。消解程序结束后，消解罐应在微波消解仪内冷却至室温取出。放至通风橱内小心打开消解罐盖，用少量实验用水将微波消解罐中全部内容物转移至 100 ml 聚四氟乙烯坩埚（6.6）中，在电热板上以 180 ℃加热消解 1 小时，取下坩埚稍冷。转移至 25 ml 容量瓶中，用适量硝酸溶液（5.8）淋洗坩埚，将淋洗液全部转移至 25 ml 容量瓶中，用硝酸溶液（5.8）定容至标线，混匀，待测。

表 3 固体废物浸出液微波消解参考升温程序

升温时间 (min)	消解温度 (℃)	保持时间 (min)
10	室温~150	5
5	150~180	5

注 4：固体废物种类较多，所含有机质差异较大，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，需防止蒸干，以免待测元素损失。

注 5：样品及加入酸的体积总和不应超过消解罐体积的 1/3。

7.3.2.2 电热板消解法

量取固体废物浸出液样品（7.2.2）25.0 ml 于 100 ml 聚四氟乙烯坩埚（6.6）中，加入 5 ml 浓硝酸（5.2），在电热板上于 180 ℃ 加热消解 1~2 小时。若有颗粒物或沉淀，需滴加浓硝酸（5.2）2 ml 继续加热消解，直至溶液澄清。用适量硝酸溶液（5.8）淋洗坩埚，将淋洗液全部转移至 25 ml 容量瓶中，用硝酸溶液（5.8）定容至标线，混匀，待测。

7.3.3 空白试样的制备

7.3.3.1 固体废物空白

不加样品，按与试样制备相同的操作步骤（7.3.1）进行固体废物空白试样的制备。

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，按照与固体废物浸出液样品制备（7.2.2）相同的步骤进行固体废物浸出液空白的制备，按照与固体废物浸出液试样制备（7.3.2）相同的步骤进行消解。

8 分析步骤

8.1 仪器参考测量条件

不同型号的仪器最佳测试条件不同，根据仪器说明书要求优化测试条件。仪器参考测量条件见表 4。

表4 仪器参考测量条件

高频功率(kW)	反射功率(W)	载气流量(L/min)	蠕动泵转速(rpm)	流速(ml/min)	测定时间(s)
1.0~1.6	<5	1.0~1.5	100~120	0.2-2.5	1~20

点燃等离子体后，按照厂家提供的工作参数进行设定，待仪器预热至各项指标稳定后开始进行测量。

8.2 校准曲线的绘制

依次配制一系列待测元素的标准溶液，可根据实际样品中待测元素浓度情况调整校准曲线的浓度范围。分别移取一定体积的多元素混合标准溶液（5.12），用硝酸溶液（5.8）配制系列标准曲线，参考浓度见表5。将标准溶液由低浓度到高浓度依次导入电感耦合等离子体发射光谱仪，按照仪器参考测量条件（8.1）测量发射强度。以目标元素系列质量浓度为横坐标，发射强度值为纵坐标，建立目标元素的校准曲线。

表5 标准系列溶液参考浓度

单位：mg/L

元素	浓度1	浓度2	浓度3	浓度4	浓度5	浓度6
银(Ag)、铍(Be)、铊(Tl)、镉(Cd)	0.00	0.20	0.40	0.60	0.80	1.00
钴(Co)、铬(Cr)、铜(Cu)、镍(Ni)、铅(Pb)、锶(Sr)、钛(Ti)、钒(V)、锌(Zn)、锑(Sb)	0.00	1.00	2.00	3.00	4.00	5.00
铝(Al)、钡(Ba)、铁(Fe)、锰(Mn)、钙(Ca)、镁(Mg)、钾(K)、钠(Na)	0.00	5.00	10.0	15.0	20.0	25.0

8.3 测定

8.3.1 试样测定

分析前，用硝酸溶液（5.8）冲洗系统直到空白强度值降至最低，待分析信号稳定后，在与建立校准曲线相同的条件下分析试样（7.3）。试样测定过程中，若待测元素浓度超出校准曲线范围，试样需稀释后重新测定。

8.3.2 空白样品的测定

按照与试样测定相同的操作步骤测定空白试样（7.3.3）。

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

固体废物中金属元素的含量 ω (mg/kg) 按公式(2)计算：

$$\omega = \frac{(\rho_1 - \rho_0) \times V_0}{m_3} \times \frac{m_2}{m_1} \quad (2)$$

式中：
 ω ——固体废物中金属元素的含量，mg/kg；
 ρ_1 ——由校准曲线查得测定试样中金属元素的浓度，mg/L；
 ρ_0 ——空白试样的测定浓度，mg/L；
 V_0 ——消解后试样的定容体积，ml；
 m_1 ——固体废物样品的称取量，g；
 m_2 ——风干或冷冻干燥后固体废物样品的重量，g；
 m_3 ——研磨过筛后固体废物样品的称取量，g。

9.1.1.2 液态或无需干化的半固态固体废物

固体废物中金属元素含量 ω (mg/kg) 按公式(3)计算：

$$\omega = \frac{(\rho_1 - \rho_0) \times V_0}{m_3} \quad (3)$$

式中：
 ω ——固体废物中金属元素的含量，mg/kg；
 ρ_1 ——由校准曲线查得测定试样中金属元素的浓度，mg/L；
 ρ_0 ——空白试样的测定浓度，mg/L；
 V_0 ——消解后试样的定容体积，ml；
 m_3 ——样品的称取量，g。

9.1.2 固体废物浸出液

固体废物浸出液中金属元素浓度 ρ (mg/L) 按公式(4)计算：

$$\rho = \frac{(\rho_1 - \rho_0) \times V_0}{V} \quad (4)$$

式中：
 ρ ——固体废物浸出液中金属元素的浓度，mg/L；
 ρ_1 ——由校准曲线查得测定试样中金属元素的浓度，mg/L；
 ρ_0 ——空白试样的测定浓度，mg/L；
 V ——固体废物浸出液的取样体积，ml；
 V_0 ——浸出液消解后试样的定容体积，ml。

9.2 结果表示

测定结果小数位数与方法检出限保持一致，最多保留三位有效数字。

10 精密度和准确度

10.1 精密度

六家实验室分别对固体废物中 22 种金属元素全量浓度为 $0.08 \text{ mg/kg} \sim 3.33 \times 10^4 \text{ mg/kg}$ (底质标准样品 GSS-9)、 $25.5 \text{ mg/kg} \sim 1.7 \times 10^5 \text{ mg/kg}$ (固废标准样品 ISS-2)、 $0 \text{ mg/kg} \sim 3.3 \times 10^5 \text{ mg/kg}$ (固废标准样品 ISS-1) 的标准样品进行了 6 次测定, 实验室内相对标准偏差范围分别为: 0.6%~18.4%、0.3%~20.4%, 0.7%~12.0%; 实验室间相对标准偏差范围分别为: 0.2%~9.3%、0.1%~10.1%、1.4%~7.6%; 重复性限范围分别为: $0.03 \text{ mg/kg} \sim 1.1 \times 10^3 \text{ mg/kg}$ 、 $0.1 \text{ mg/kg} \sim 9.8 \times 10^3 \text{ mg/kg}$ 、 $0.20 \text{ mg/kg} \sim 1.1 \times 10^4 \text{ mg/kg}$; 再现性限范围分别为: $0.03 \text{ mg/kg} \sim 1.1 \times 10^3 \text{ mg/kg}$ 、 $0.2 \text{ mg/kg} \sim 1.0 \times 10^4 \text{ mg/kg}$ 、 $0.2 \text{ mg/kg} \sim 1.3 \times 10^4 \text{ mg/kg}$ 。

六家实验室分别对固体废物中 22 种金属元素浸提液浓度为 $0 \text{ mg/L} \sim 108 \text{ mg/L}$ (底质标准样品 GSS-9)、 $0 \text{ mg/L} \sim 160 \text{ mg/L}$ (固废标准样品 ISS-2)、 $0 \text{ mg/L} \sim 243 \text{ mg/L}$ (固废标准样品 ISS-1) 的样品进行了 6 次测定, 实验室内相对标准偏差范围分别为: 1.0%~33.8%、1.1%~22.6%、1.5%~30.3%; 实验室间相对标准偏差范围分别为: 0.1%~8.8%、1.4%~12.1%、1.4%~28.2%; 重复性限范围分别为: $0.02 \text{ mg/L} \sim 37.9 \text{ mg/L}$ 、 $0.02 \text{ mg/L} \sim 43.4 \text{ mg/L}$ 、 $0.02 \text{ mg/L} \sim 30.3 \text{ mg/L}$; 再现性限范围分别为: $0.02 \text{ mg/L} \sim 41.0 \text{ mg/L}$ 、 $0.02 \text{ mg/L} \sim 46.1 \text{ mg/L}$ 、 $0.02 \text{ mg/L} \sim 46.9 \text{ mg/L}$ 。

10.2 准确度

六家实验室分别对金属元素含量为 $0.077 \text{ mg/kg} \sim 3.3 \times 10^4 \text{ mg/kg}$ (底质标准样品 GSS-9) 和 $0.00 \text{ mg/kg} \sim 1.7 \times 10^5 \text{ mg/kg}$ (固废标准样品 ISS-2) 的固体废物有证标准样品进行了测定, 22 种金属元素的相对误差分别为: -1.3%~15%、-3.2%~2.6%; 相对误差最终值分别为: $(-1.3 \pm 7.0) \% \sim (15 \pm 20) \%$ 、 $(-3.2 \pm 1.6) \% \sim (2.6 \pm 3.4) \%$ 。

六家实验室对固体废物实际样品进行浸提液加标回收实验, 加标浓度为 $1.0 \text{ mg/L} \sim 50.0 \text{ mg/L}$, 对应 22 种金属元素的加标回收率范围为: 76.3%~109%, 加标回收率最终值范围为: $(84.7 \pm 12.2) \% \sim (100 \pm 15.6) \%$ 。

精密度和准确度结果统计见附录 B、附录 C。

11 质量保证和质量控制

11.1 空白实验

每批样品至少做 1 个实验室空白, 所测元素的空白值不得超过方法测定下限。若超出则须查找原因, 重新分析直至合格之后才能分析样品。

11.2 校准

每批样品分析均须绘制校准曲线, 校准曲线的相关系数应大于或等于 0.995。

每分析 50 个样品须用一个校准曲线的中间点浓度标准溶液进行校准核查, 其测定结果与最近一次校准曲线该点浓度的相对偏差应≤10%, 否则应重新绘制校准曲线。

11.3 精密度、准确度控制

11.3.1 平行双样测定

每 10 个样品做 1 个平行双样, 样品数量少于 10 个时, 应至少测定一个平行双样, 各元素测定结果的实验室内相对标准偏差应小于 35%。

11.3.2 准确度控制

对实际样品进行全量测定时每批样品需带固体废物有证标准物质，其测定结果应在给出的不确定范围内。对实际样品进行浸出液测定时，以加标控制准确度，其加标回收率范围应在 70%~120%之间。

12 废物处理

实验中产生的废物和废液应分类收集和保管，并送具有资质的单位处理。

13 注意事项

13.1 实验中使用的坩埚和玻璃容器均需用硝酸溶液（5.7）浸泡 12 h 以上，用自来水和实验用水依次冲洗干净，置于干净的环境中晾干。新使用或疑似受污染的容器，应用热盐酸溶液（5.9）浸泡（温度高于 80 °C，低于沸腾温度）2 h 以上，并用热硝酸溶液（5.7）浸泡 2 h 以上，用自来水和实验用水依次冲洗干净，置于干净的环境中晾干。

13.2 仪器点火后，应预热 30 min 以上，以防波长漂移。

13.3 含量较低的元素，可适当增加样品称取量或减少定容体积，也可将消解液浓缩后测定。

附录 A
(规范性附录)
各元素方法检出限和测定下限

附表 A 方法的检出限和测定下限

序号	元素	固体废物		固体废物浸出液	
		检出限 (mg/kg)	测定下限 (mg/kg)	检出限 (mg/L)	测定下限 (mg/L)
1	Ag	0.1	0.4	0.01	0.04
2	Al	8.9	35.6	0.05	0.20
3	Ba	3.6	14.4	0.06	0.24
4	Be	0.04	0.16	0.004	0.016
5	Ca	6.9	27.6	0.12	0.48
6	Cd	0.1	0.4	0.01	0.04
7	Co	0.5	2.0	0.02	0.08
8	Cr	0.5	2.0	0.02	0.08
9	Cu	0.4	1.6	0.01	0.04
10	Fe	8.9	35.6	0.05	0.20
11	K	7.7	30.8	0.35	1.40
12	Mg	2.3	9.2	0.03	0.12
13	Mn	3.1	12.4	0.01	0.04
14	Na	7.8	31.2	0.20	0.80
15	Ni	0.4	1.6	0.02	0.08
16	Pb	1.4	5.6	0.03	0.12
17	Sr	1.3	5.2	0.01	0.04
18	Ti	3.0	12.0	0.02	0.08
19	V	1.5	6.0	0.02	0.08
20	Zn	1.2	4.8	0.01	0.04
21	Tl	0.4	1.6	0.03	0.12
22	Sb	0.5	2.0	0.02	0.08

附录 B
(资料性附录)
方法的精密度

附表 B.1、B.2、B.3 为固体废物的精密度数据汇总表，附表 B.4、B.5、B.6 为固体废物浸出液的精密度数据汇总表。

表 B.1 固体废物精密度

序号	元素	总均值 (mg/kg)	实验室内相 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)
1	Ag	0.08	6.4~15.8	4.2	0.03	0.03
2	Al	3.3×10^4	0.6~1.0	0.2	790	828
3	Ba	531	2.1~9.1	1.5	90.9	95.7
4	Be	2.22	3.4~8.3	1.6	0.38	0.40
5	Ca	1.3×10^4	1.2~2.1	0.9	556	598
6	Cd	0.11	11.5~18.0	7.0	0.05	0.05
7	Co	14.2	7.3~14.2	3.3	4.08	4.21
8	Cr	74.9	2.6~3.3	1.2	6.16	6.19
9	Cu	25.2	6.0~10.8	2.2	5.94	6.22
10	Fe	1.2×10^4	2.5~3.9	1.0	1.1×10^3	1.1×10^3
11	K	5.0×10^3	4.0~7.3	1.2	767	801
12	Mg	3.9×10^3	4.3~9.0	2.0	791	827
13	Mn	518	4.1~13.0	1.0	118	127
14	Na	3.3×10^3	2.3~4.5	1.7	334	342
15	Ni	32.7	2.4~6.6	2.1	4.26	4.32
16	Pb	24.7	4.7~9.7	3.5	4.73	4.95
17	Sr	171	5.5~9.8	1.1	37.5	40.2
18	Ti	1.1×10^3	4.8~6.4	1.6	171	178
19	V	89.3	2.6~8.0	1.3	16.4	17.4
20	Zn	60.3	5.7~9.1	2.9	11.5	11.6
21	Tl	0.61	4.6~18.4	9.3	0.24	0.27
22	Sb	1.15	8.9~18.3	4.8	0.76	0.80

注：样品为底质标准样品 GSS-9。

表 B.2 固体废物精密度

序号	元素	总均值 (mg/kg)	实验室间相 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)
1	Ag	49.4	3.4~19.3	0.5	12.8	13.8
2	Al	2.5×10^4	0.8~1.2	0.1	725	782
3	Ba	174	3.5~11.4	1.5	37.3	39.6
4	Be	0.12	10.4~20.4	10.1	0.1	0.2
5	Ca	1.8×10^4	1.5~6.8	0.8	1.8×10^3	1.9×10^3
6	Cd	56.7	2.0~4.8	0.6	5.8	6.2
7	Co	86.8	2.1~2.7	0.4	5.7	6.1
8	Cr	45.1	2.1~4.6	1.4	4.3	4.3
9	Cu	5.5×10^3	0.3~2.7	0.2	201	214
10	Fe	1.7×10^5	1.6~2.8	0.3	9.8×10^3	1.0×10^4
11	K	2.8×10^3	2.8~5.7	0.8	322	342
12	Mg	1.8×10^4	2.6~4.4	0.8	1.6×10^3	1.6×10^3
13	Mn	4.8×10^3	2.4~15.1	2.9	1.0×10^3	1.0×10^3
14	Na	4.3×10^3	1.1~2.2	0.4	221	235
15	Ni	25.5	1.9~6.4	1.4	3.0	3.1
16	Pb	1.6×10^4	1.0~3.4	0.4	1.1×10^3	1.2×10^3
17	Sr	55.8	3.9~4.8	0.4	6.9	7.4
18	Ti	1.2×10^3	3.2~11.7	1.1	246	264
19	V	165	4.8~12.6	2.1	46.0	48.7
20	Zn	4.3×10^4	1.5~3.9	0.8	3.0×10^3	3.0×10^3
21	Tl	0.59	6.6~19.2	4.32	0.27	0.72
22	Sb	477	1.5~7.4	3.3	48.4	62.5

注：样品为固废标准样品 ISS-2。

表 B.3 固体废物精密度

序号	元素	总均值 (mg/kg)	实验室内相对 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)
1	Ag	/	/	/	/	/
2	Al	3.3×10^5	2.3~3.4	2.0	2.7×10^3	3.1×10^3
3	Ba	48.1	2.3~3.9	3.6	4.40	6.34
4	Be	/	/	/	/	/
5	Ca	2.0×10^5	0.8~3.6	1.6	1.1×10^4	1.3×10^4
6	Cd	/	/	/	/	/
7	Co	234	1.7~4.2	2.8	20.5	26.3
8	Cr	3.2×10^4	1.4~2.4	1.6	1.7×10^3	2.1×10^3
9	Cu	13.2	3.9~9.3	6.1	2.46	3.19
10	Fe	7.2×10^4	0.7~2.4	1.4	3.0×10^3	4.0×10^3
11	K	267	3.3~5.3	4.5	33.3	45.1
12	Mg	1.5×10^5	1.2~2.6	1.9	7.6×10^3	1.1×10^4
13	Mn	1.5×10^3	2.0~5.8	3.4	166	209
14	Na	1.1×10^4	2.0~4.3	2.5	952	1.2×10^3
15	Ni	821	1.2~4.1	2.6	57.6	80.3
16	Pb	266	2.4~5.3	4.0	29.6	40.1
17	Sr	70	1.3~3.8	5.4	5.76	11.7
18	Ti	680	1.1~2.4	2.4	35.8	55.4
19	V	354	2.6~7.6	6.7	45.2	77.8
20	Zn	205	1.1~5.9	1.7	22.2	22.5
21	Tl	0.78	5.9~11.2	3.9	0.20	0.20
22	Sb	0.79	6.6~12.0	7.6	0.20	0.25

注：样品为固废标准样品 ISS-1，/表示未检出。

表 B.4 固体废物浸出液精密度

序号	元素	总均值 (mg/L)	实验室内相对 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)
1	Ag	/	/	/	/	/
2	Al	12.5	1.0~18.7	1.6	4.37	4.68
3	Ba	0.28	3.4~6.9	1.1	0.04	0.05
4	Be	/	/	/	/	/
5	Ca	108	9.5~17.0	0.6	37.9	41.0
6	Cd	/	/	/	/	/
7	Co	/	/	/	/	/
8	Cr	0.09	8.4~16.7	2.8	0.03	0.03
9	Cu	0.06	18.4~33.8	6.4	0.04	0.04
10	Fe	36.7	2.5~3.9	0.3	3.0	3.3
11	K	37.6	3.5~3.9	0.1	3.8	4.2
12	Mg	21	14.1~25.1	1.3	11	12
13	Mn	0.84	2.5~4.1	0.5	0.08	0.08
14	Na	6.57	10.2~33.0	1.0	3.9	4.3
15	Ni	0.36	2.5~5.8	0.9	0.05	0.05
16	Pb	0.05	8.5~27.3	2.3	0.03	0.03
17	Sr	0.02	11.7~30.7	8.8	0.02	0.02
18	Ti	0.83	1.4~2.4	0.3	0.04	0.05
19	V	/	/	/	/	/
20	Zn	0.11	3.9~10.7	1.3	0.02	0.03
21	Tl	/	/	/	/	/
22	Sb	/	/	/	/	/

注：样品为底质标准样品 GSS-9，/表示未检出。

表 B.5 固体废物浸出液精密度

序号	元素	总均值 (mg/L)	实验室内相对 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)
1	Ag	/	/	/	/	/
2	Al	13.4	3.8~13.7	1.4	3.79	4.06
3	Ba	0.33	2.6~6.3	4.4	0.04	0.06
4	Be	/	/	/	/	/
5	Ca	160	3.2~15.4	5.2	43.4	46.1
6	Cd	/	/	/	/	/
7	Co	0.07	7.5~22.6	7.7	0.03	0.03
8	Cr	0.12	6.2~9.2	8.3	0.03	0.04
9	Cu	0.06	4.9~18.9	5.8	0.02	0.02
10	Fe	41.5	2.3~12.4	4.6	6.65	8.11
11	K	42.2	1.9~3.6	4.3	3.31	5.93
12	Mg	36.6	3.3~4.9	2.7	4.32	4.81
13	Mn	0.82	1.7~2.7	2.0	0.05	0.06
14	Na	6.30	1.9~3.5	3.1	0.46	0.68
15	Ni	0.04	13.7~16.1	12.1	0.02	0.02
16	Pb	0.17	3.8~10.2	4.2	0.03	0.03
17	Sr	0.05	9.2~22.1	6.1	0.02	0.02
18	Ti	0.84	1.1~2.6	3.0	0.05	0.08
19	V	0.13	8.3~10.1	9.1	0.03	0.04
20	Zn	0.12	6.8~10.5	9.0	0.03	0.04
21	Tl	/	/	/	/	/
22	Sb	/	/	/	/	/

注：分析样品为固废标准样品 ISS-2，/表示未检出。

表 B.6 固体废物浸出液精密度

序号	元素	总均值 (mg/L)	实验室内相对 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)
1	Ag	/	/	/	/	/
2	Al	4.75	2.5~8.8	4.0	0.65	0.80
3	Ba	0.07	7.8~17.2	6.2	0.03	0.03
4	Be	/	/	/	/	/
5	Ca	243	3.8~5.8	5.6	30.3	46.9
6	Cd	/	/	/	/	/
7	Co	0.05	6.6~16.9	6.9	0.02	0.02
8	Cr	0.93	1.5~3.5	4.1	0.06	0.12
9	Cu	0.01	12.2~17.5	24.8	0.01	0.01
10	Fe	30.4	5.3~8.9	4.8	5.87	6.75
11	K	1.05	9.9~14.1	7.3	0.36	0.39
12	Mg	110	5.9~9.8	6.4	25.6	30.5
13	Mn	0.56	2.8~4.3	4.5	0.05	0.09
14	Na	19.5	5.8~14.0	4.2	5.5	5.5
15	Ni	0.36	4.3~7.3	1.4	0.06	0.06
16	Pb	0.06	8.5~15.2	9.2	0.02	0.02
17	Sr	0.03	6.8~30.3	28.2	0.02	0.03
18	Ti	0.55	2.3~4.1	4.5	0.05	0.08
19	V	/	/	/	/	/
20	Zn	0.06	6.9~17.3	7.6	0.02	0.03
21	Tl	/	/	/	/	/
22	Sb	/	/	/	/	/

注：分析样品为固废标准样品 ISS-1，/表示未检出。

附录 C
(资料性附录)
方法的准确度

附表 C.1、C.2、C.3 为本方法的准确度汇总表。

表 C.1 固体废物准确度

序号	元素	测定均值 X (mg/kg)	标准样品值 (mg/kg)	$\overline{RE\%}$	S_{RE}	$\overline{RE\%} \pm 2S_{RE}$
1	Ag	0.077	0.076±0.013	-0.2	4.2	-0.2±8.4
2	Al	13.4%	13.28±0.12%	0.2	0.2	0.2±0.4
3	Ba	554	520±43	2.2	1.5	2.2±3.0
4	Be	2.173	2.2±0.1	1.1	1.6	1.1±3.2
5	Ca	5.1%	5.0±0.1%	0.3	0.9	0.3±1.8
6	Cd	0.10	0.10±0.02	15	10	15±20
7	Co	13.2	14±2	1.2	3.3	1.2±6.6
8	Cr	72.3	75±5	-0.1	1.2	-0.1±2.4
9	Cu	23.7	25±3	0.9	2.2	0.9±4.4
10	Fe	4.7%	4.8±0.1%	0.3	1.0	0.3±2.0
11	K	2.01%	1.98±0.05%	0.6	1.2	0.6±2.4
12	Mg	1.41%	1.52±0.18%	2.4	2.0	2.4±4.0
13	Mn	519	520±24	-0.4	1.0	-0.4±2.0
14	Na	1.31%	1.28±0.05%	2.6	1.7	2.6±3.4
15	Ni	32.3	33±3	-0.9	2.0	-0.9±4.0
16	Pb	26.5	25±3	-1.3	3.5	-1.3±7.0
17	Sr	173	172±9	-0.6	1.2	-0.6±2.4
18	Ti	0.417%	0.424±0.023%	3.8	1.6	3.8±3.2
19	V	92.5	90±12	-0.7	1.3	-0.7±2.6
20	Zn	59.1	61±5	-1.1	2.8	-1.1±5.6
21	Tl	0.5	0.6±0.1	2.5	9.9	2.5±19.8
22	Sb	1.15	1.10±0.13	4.8	4.9	4.8±9.8

注：样品为底质标准样品 GSS-9。

表 C.2 固体废物准确度

序号	元素	测定均值 X (mg/kg)	标准样品值 (mg/kg)	$\overline{RE\%}$	S_{RE}	$\overline{RE\%} \pm 2S_{\bar{R}}$
1	Ag	/	/	/	/	/
2	Al	/	/	/	/	/
3	Ba	/	/	/	/	/
4	Be	/	/	/	/	/
5	Ca	18124	18200±900	-0.4	0.8	-0.4±1.6
6	Cd	56.6	57±2	-0.7	0.6	-0.7±1.2
7	Co	/	/	/	/	/
8	Cr	45.1	44±4	2.6	1.7	2.6±3.4
9	Cu	/	/	/	/	/
10	Fe	1.7×10^5	$1.72 \times 10^5 \pm 5 \times 10^3$	0.6	0.3	0.6±0.6
11	K	2761	2710±220	1.9	0.8	1.9±1.6
12	Mg	17912	18500±1700	-3.2	0.8	-3.2±1.6
13	Mn	/	/	/	/	/
14	Na	4350	4370±100	-0.4	0.4	-0.4±0.8
15	Ni	/	/	/	/	/
16	Pb	16008	16100±600	-0.6	0.4	-0.6±0.8
17	Sr	/	/	/	/	/
18	Ti	/	/	/	/	/
19	V	/	/	/	/	/
20	Zn	43079	44000±3800	-2.1	0.8	-2.1±1.6
21	Tl	/	/	/	/	/
22	Sb	/	/	/	/	/

注：分析样品为固废标准样品 ISS-2，/表示未检出。

表 C.3 固体废物浸出液准确度

序号	元素	浓度 (mg/L)	加标量 (mg/L)	加标回收率 范围 (%)	加标回收率最终值 (%)
1	Ag	0.01	1.00	82.6~95.3	88.9±8.8
2	Al	0.52	1.00	79.4~90.7	85.4±9.6
3	Ba	0.19	1.00	82.1~89.6	85.0±6.0
4	Be	0.00	1.00	82.3~93.2	85.4±8.2
5	Ca	57.1	50.0	83.6~95.7	89.9±9.0
6	Cd	0.01	1.00	85.3~93.2	89.3±6.2
7	Co	0.03	1.00	83.5~103	92.7±12.6
8	Cr	0.18	1.00	85.0~109	94.7±19.2
9	Cu	0.06	1.00	87.3~104	93.7±12.0
10	Fe	0.30	1.00	80.2~95.8	86.1±11.2
11	K	1.41	1.00	80.2~102	86.9±15.8
12	Mg	0.97	1.00	82.3~93.1	87.5±8.6
13	Mn	0.51	1.00	86.0~104	92.3±12.8
14	Na	3.10	3.00	88.9~108	97.8±18.2
15	Ni	0.03	1.00	89.4~109	100±15.6
16	Pb	0.06	1.00	90.7~108	98.7±11.4
17	Sr	0.02	1.00	87.7~93.3	90.0±3.6
18	Ti	0.02	1.00	87.6~108	97.5±16.8
19	V	0.07	1.00	82.7~95.4	89.9±9.4
20	Zn	0.18	1.00	84.1~106	93.8±15.2
21	Tl	0.00	1.00	76.3~94.0	84.7±12.2
22	Sb	0.03	1.00	83.1~90.7	87.9±6.2

注：分析样品为治矿场固体废物浸出液样品。

附录 D
(资料性附录)
元素测定波长及元素间干扰

根据仪器说明书及样品基体情况选择待测元素的检测波长。表 D.1 列出电感耦合等离子体发射光谱法测定中经常选择的测定波长及其对应波长下的谱线干扰。表 D.2 为目标元素测定波长下可能的干扰元素及干扰系数。

表 D.1 元素测定波长及元素间干扰

测定元素	测定波长 (nm)	干扰元素	测定元素	测定波长 (nm)	干扰元素
银 Ag	328.068 338.289	铈等少量稀土元素、钛、锰 锑、铬	铝 Al	308.215 309.271 396.152	钠、锰、钒、钼、铈 钠、镁、钒 钙、铁、钼
镉 Cd	214.438 226.502 228.806	铁 铁、镍、钛、铈、钾、钴 砷、钴、钪	钡 Ba	233.53 455.403 493.409	铁、钒 铁 钪
铊 Tl	190.856 535.046	钼、钒 铁	钠 Na	588.995 589.592	钴 铅、钼
铍 Be	313.042 234.861 436.098	钛、钒、硒、铈 铁、钛、钼 铁	钙 Ca	315.887 317.933 393.366	钴、钼、铈 铁、钠、硼、铀 钒、锶、铜
铅 Pb	220.353 283.306	铁、铝、钛、钴、铈、锡、铋	锑 Sb	206.833 217.581	铝、铬、铁、钛、钒、钼
镍 Ni	231.604 221.647	铁、钴 钨	锶 Sr	407.771 216.579	镧
钴 Co	228.616 230.786 238.892	钛、钡、镉、镍、铬、钼、铈 铁、镍 铝、铁、钒、铅	锌 Zn	202.548 206.200 213.856	钴、镁 镍、镧、铋 镍、铜、铁、钛
铬 Cr	202.55 205.552 267.716 283.563 357.869	铁、钼 铍、钼、镍 锰、钒、镁 铁、钼 铁	钒 V	290.882 292.402 309.311 310.230 311.071	铁、钼 铁、钼、钛、铬、铈 铝、镁、锰 铝、钛、钾、钙、镍 钛、铁、锰
锰 Mn	257.610 293.306	铁、镁、铝、铈 铝、铁	钛 Ti	334.904 334.941 337.280	镍、钼 铬、钙 锆、钪
钾 K	766.491	铜、铁、钨、镧	铜 Cu	324.7 327.396	铁、铝、钛、钼
镁 Mg	279.079 279.553 285.213 293.674	铈、铁、钛、锰 锰 铁 铁、铬	铁 Fe	239.924 240.488 259.940 261.762	铬、钨 钼、钴、镍 钼、钨 镁、钙、铍、锰

D.2 目标元素测定波长、干扰元素及干扰系数示例

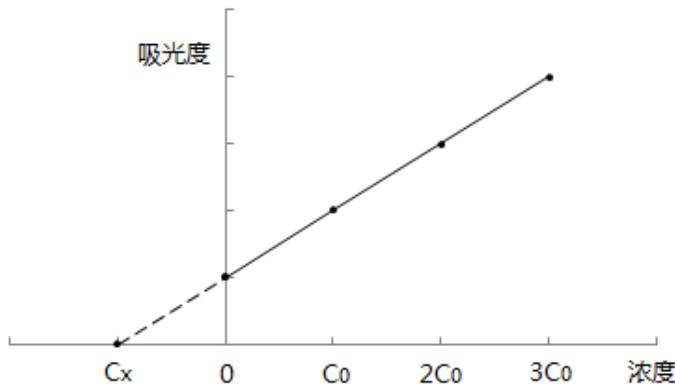
目标元素及测定波长 (nm)	干扰元素及干扰系数	目标元素及测定波长 (nm)	干扰元素及干扰系数
镍 231.604	铁 0.000058	铬 283.563	铁 0.001234
铅 220.353	铁 0.000041; 铝 0.000193; 钛 0.000043	铜 324.754	铁 0.000039; 铝 0.000575
钴 230.786	铁 0.000034	钒 310.230	铝 0.000095; 钛 0.000696
锌 213.856	铜 0.00423	锑 206.833	铁 0.000182

附录 E
(资料性附录)
标准加入法

D.1 校准曲线绘制方法

分别量取等量待测试样 4 份(浓度为 C_x)，配制总体积相同的 4 份溶液。1 份不加标准溶液，其余 3 份分别按比例加入不同浓度标准溶液，溶液浓度通常分别为： 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 4 份溶液的发射强度，以发射强度为纵坐标，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发射强度的关系见图 D.1。



附图 D.1 待测样品浓度与对应发射强度的关系

D.2 注意事项

- D.2.1 本方法只适用于待测样品浓度与发射强度呈线性的区域。
- D.2.2 加入标准溶液所引起的体积误差不应超过 0.5%。
- D.2.3 本方法只能消除基体效应造成的影响。

D.3 标准加入法的适用性判断

测定待测样品的发射强度为 A ，从校准曲线上查得浓度为 x 。向待测样品中加入标准溶液，加标浓度为 s ，测定其发射强度为 B ，从校准曲线上查得浓度为 y 。按照下式计算待测样品的浓度 c ：

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

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。