
附件 2



中华人民共和国国家环境保护标准

HJ□□□-20□□

固体废物 痕量金属元素的测定
电感耦合等离子体发射光谱法

Solid waste- Determination of trace metal element by ICP-AES

(征求意见稿)

20□□-□□-□□发布

20□□-□□-□□实施

环 境 保 护 部 发 布

目 次

前 言.....	i
1 适用范围.....	1
2 规范性引用文件.....	1
3 术语和定义.....	1
4 方法原理.....	1
5 干扰及消除.....	1
6 试剂和材料.....	2
7 仪器和设备.....	3
8 样品.....	3
9 分析步骤.....	4
10 结果计算.....	5
11 精密度和准确度.....	6
12 质量保证和质量控制.....	6
13 废弃物的处理.....	7
14 注意事项.....	7
附录 A（资料性附录） 方法的检出限和测定下限.....	8
附录 B（资料性附录） 方法的精密度和准确度汇总表.....	9
附录 C（资料性附录） 标准加入法.....	15

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防治法》，保护环境，保障人体健康，规范固体废物中痕量金属元素的测定方法，制定本标准。

本标准规定了以电感耦合等离子体发射光谱法测定固体废物中的痕量金属元素。

本标准首次发布。

本标准的附录 A~附录 C 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 20□□年□□月□□日批准。

本标准自 20□□年□□月□□日起实施。

本标准由环境保护部解释。

固体废物 痕量金属元素的测定

电感耦合等离子体发射光谱法

1 适用范围

本标准适用于任何生产、生活和其他活动中产生固体废物的浸出液中的痕量金属元素的鉴别。

本标准适用于固体废物和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)、钯 (Pd)、铊 (Tl)、铋 (Sb)、铂 (Pt) 等元素的电感耦合等离子体发射光谱法。

全量消解的方法检出限为 0.036~8.84mg/kg, 测定下限为 0.143~35.3 mg/kg; 浸提量消解的方法检出限为 0.004~347 mg/L, 测定下限为 0.018~1.387 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/T 6682	分析实验室用水规格和试验方法
HJ/T20	工业固体废物采样制样技术规范

3 术语和定义

下列术语和定义适用于本标准。

3.1 浸出毒性

固体废物遇水浸沥, 浸出的有害物质迁移转化, 污染环境, 这种危害特性称为浸出毒性。

4 方法原理

当氩气通过等离子体火炬时, 原子经射频发生器所产生的交变电磁场使其电离、加速并与其他氩原子碰撞, 这种连锁反应使更多的氩原子电离, 形成原子、离子、电子的粒子混合气体, 即等离子体。过滤或消解处理后的样品经进样器中的雾化器被雾化并由氩载气带入等离子体火炬中, 气化的样品分子在等离子体火炬的高温下被气化、电离、激发。样品中存在的不同元素以其原子在激发或电离时所发射出的特征光谱来定性, 通过测定特征光谱的强弱来定量。等离子体发射光谱法 (ICP-AES) 可以同时测定样品中多种重元素的含量。

5 干扰及消除

ICP-AES 法通常存在的干扰大致可分为两类: 一类是光谱干扰, 主要包括连续背景和谱线重叠干扰, 另一类是非光谱干扰, 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。在一般情况下, 必须予以补偿和校正。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。消除此类干扰的最简单方法是将样品稀释。

5.1 基体元素的干扰

表 1 列出了待测元素在建议的分析波长下的主要光谱干扰。

表 1 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
Al	308.21	Mn、V、Na		202.55	Fe、Mo
	396.15	Ca、Mo	Cr	267.72	Mn、V、Mg
Ag	328.0	Al、P		283.56	Fe、Mo
Be	313.04	Ti、Se	Cu	324.7	Fe、Al、Ti
	234.86	Fe	Mn	257.61	Fe、Al、Mg
Ba	233.53	Fe、V	Ni	231.60	Co
Ca	315.89	Co	Pb	220.35	Al
	317.93	Fe		290.88	Fe、Mo
	214.44	Fe	V	292.40	Fe、Mo
Cd	226.50	Fe		311.07	Ti、Fe、Mn
	228.80	As	Zn	213.86	Ni、Cu
Co	228.62	Ti	Ti	334.94	Cr、Ca

5.2 干扰的校正

目前常用的校正方法是背景扣除法（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，当存在单元素干扰时，可按如下公式求得干扰系数。

$$K_t = (Q' - Q) / Q_t$$

式中 K_t ——干扰系数；

Q' ——干扰元素加分析元素的含量；

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' ，根据上述公式求出 K_t ，然后进行人工扣除或计算机自动扣除。

6 试剂和材料

除非另有说明，分析时均使用符合国家标准分析纯试剂。

6.1 试验用水：符合GB/T 6682规定的一级水。

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

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

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

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

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

6.7 硝酸溶液，1+1。

取 100ml 浓硝酸（6.2）加入 100ml 超纯水。

6.8 过氧化氢（H₂O₂），30%，优级纯。

6.9 浸提剂

质量比为2：1的浓硫酸（6.1）和浓硝酸（6.2）混合液，用于测定样品中重金属的浸出毒性（1L水约2滴混合液）。

6.10 多元素混合标准溶液

用单元素中间标准溶液，配制成多元素混合标准溶液。混合标准溶液的酸度应尽量保持与待测样品溶液的酸度一致。取适量的混合标准储备溶液或各单标标准储备溶液，用1%的硝酸溶液（6.1）逐级稀释至相应的浓度。标准溶液浓度范围可参考表2。

表2 标准溶液浓度参考范围

元素	浓度范围（mg/L）
Be	0.00~0.50
Co、Cr、Cu、Ni、Pb、Sr、Zn、V	0.00~1.00
Ba、Mn	0.00~10.00
Ti	0.00~40.00
Fe、Ca、Mg、Na、K	0.00~300
Al	0.00~500

6.11 氩气：纯度不低于 99.9%。

7 仪器和设备

7.1 电感耦合等离子体发射光谱仪

7.2 程序温控微波消解仪

7.3 程序温控电热板

7.4 实验天平：精度为±0.0001g。

7.5 各种量程的微量移液器。

7.6 提取瓶：2L 具旋盖和内盖的聚乙烯（PE）瓶或玻璃瓶。

7.7 振荡设备：转速不小于 30±2r/min 的翻转式振荡装置。

7.8 过滤装置：真空过滤器或正压过滤器（容积≥1L），玻纤滤膜或微孔滤膜（孔径 0.6~0.8μm）。

7.9 玻璃仪器：容量瓶、样品瓶、烧杯等。

8 样品

8.1 采集与保存

样品的采集与保存应参照 HJ/T20 的要求进行。

8.1.1 所有的采样容器都应预先用洗涤剂、酸和试剂水洗涤，塑料和玻璃容器均可使用。如果要分析极易挥发的锑化合物，要使用特殊容器（如，用于挥发性有机物分析的容器）。

8.1.2 水样必须用硝酸酸化至 pH<2。

8.1.3 除非冷藏会使样品性质发生不可逆改变，样品应于 4℃ 冷藏保存，并尽快分析。

8.2 试样的制备

实际样品根据其大小和质地情况，分割为若干份后，尽量将其研磨成细小颗粒，使其可以通过 9.5mm 孔径的筛，对于粒径大的颗粒可通过破碎、切割或碾磨降低粒径。对于含水量大的样品应混匀后自然风干，然后研磨过筛。

9 分析步骤

9.1 全量样品前处理

9.1.1 微波消解

准确称取 0.2500g~1.000g（精确至 0.0001g）样品，加入 9ml 浓硝酸（6.2）、2ml 浓盐酸（6.3）、3ml 氢氟酸（6.4）及 1ml 过氧化氢（6.7），进入微波消解仪消解，按照升温程序表 3 进行消解，将温控程序设置为 10 分钟内升温到 170℃，并在 170℃~180℃保持 10 分钟微波时间，使其能较大效率提取固体中的金属元素，微波消解后的样品需冷却至少 5 分钟后取出，加入少量蒸馏水冲洗，洗液完全转移至聚四氟乙烯坩埚中，置于电热板上加热赶酸，将溶液蒸发近干约 1ml 时，以稀硝酸溶液（6.6）定容至 25ml 待测。

表 3 全量微波消解升温步骤

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

9.1.2 酸溶消解

准确称取 0.2500g~1.000g（精确至 0.0001g）样品于聚四氟乙烯坩锅中，在通风橱内，向坩锅中加入 1ml 去离子水湿润样品，加入 5ml 盐酸（6.3）置于电热板上加热至近干，再加入 5ml 硝酸（6.2）、5ml 氢氟酸（6.4）、3ml 高氯酸（6.5），盖上坩锅盖置于电热板上，200℃加热到余液为 1~2ml，取下坩锅盖并冲洗，继续加热至高氯酸白烟冒尽，溶液剩余 1~2 滴时取下坩锅，冷却，以稀硝酸溶液（6.6）定容至 25ml 容量瓶中待测。

9.2 浸出毒性前处理

9.2.1 含水率测定

称取 50-100g 样品置于具盖容器中，于 105℃ 下烘干，恒重至两次称量值的误差小于 ±1%，计算样品含水率。

样品中含有初始液相时，应将样品进行压力过滤，再测定滤渣的含水率，并根据总样品量（初始液相与滤渣重量之和）计算样品中的干固体百分率。

9.2.2 称取 50g~100g 样品，置于 1L 提取瓶中，根据样品的含水率，按液固比为 10:1 (L/kg) 计算出所需浸提剂的体积，加入 2 滴浸提剂（6.8），盖紧瓶盖后固定在翻转式振荡装置上，调节转速为 30±2r/min，于 23±2℃ 下振荡 18±2h。在振荡过程中有气体产生时，应定时在通风橱中打开提取瓶，释放过度的压力。

9.2.3 在压力过滤器上装好滤膜，用稀硝酸淋洗过滤器和滤膜，弃掉淋洗液，过滤并收集浸出液。

9.2.4 酸消解

准确量取混匀后的浸出液（9.2.3）50ml加入5ml浓硝酸(6.2)电热板加热消解，最后定容至50ml容量瓶，冷藏保存，待测。

9.2.5 微波消解

准确量取混匀后的浸出液（9.2.3）50ml 移至消解罐中，加入 5ml 浓硝酸（6.2），按微波消解仪器说明装好消解罐，参照工作程序（见表 4）进行微波消解。消解结束后，冷却至室温取出。放至通风橱内小心打开消解罐盖，转移消解液至聚四氟乙烯坩埚，电热加热至近干，以稀硝酸（6.6）定容至 50ml 容量瓶，待测。

表 4 浸出液微波消解升温步骤

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

注：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，需防止蒸干，以免待测元素有所损失。

9.3 仪器条件

采用常规气体雾化器时，同时测定多种元素的工作参数见表5。

表 5 工作参数表

高频功率 (kW)	反射功率 (W)	观测高度 (mm)	载气流量 (L/min)	等离子气流量 (L/min)	蠕动泵转速 (rpm)	进样量 (ml/min)	测定时间 (s)
1.0~1.6	<5	6~16	1.0~1.5	1.0~1.5	100~120	1.5~3.0	1~20

9.4 分析测定

9.4.1 校准曲线绘制

在聚四氟乙烯容量瓶中依次配置一系列待测元素标准溶液，浓度为0.00、0.50、1.00、2.00、4.00、8.00、10.0mg/L，介质为1%硝酸。用ICP-AES进行测定，绘制校准曲线。校准曲线的浓度范围可根据测量需要进行调整。

9.4.2 测定

分析样品前，先用洗涤空白溶液冲洗系统直到空白强度值最低，待分析信号稳定后开始分析样品。测定样品过程中，若样品中待测元素浓度超出校准曲线范围，需经稀释后重新测定。

9.4.3 空白试验

按样品预处理相同的步骤制备全程序空白溶液。

10 结果计算

10.1 固体废物经全消解后金属元素含量 W(mg/kg)按下式计算：

$$W = \frac{\rho V}{m(1-f)}$$

式中：ρ——试液金属元素的浓度(mg/L)减去空白的浓度(mg/L)，

V——制样时定容体积，ml；

m——称取试样的重量，g；

f——试样中水分的含量，%。

10.2 浸出液中金属元素浓度 ρ (mg/L) 按下式计算：

$$\rho(\text{mg/L}) = \rho_1 \times \frac{V_0}{V}$$

式中： ρ_1 ——被测试样中金属元素浓度 (mg/L) 减去空白的浓度 (mg/L)；

V_0 ——制样时定容体积，ml；

V ——试样的体积，ml。

11 精密度和准确度

11.1 6 家实验室对同一试样各进行全量和浸提量消解，分别做 6 次以上重复测定。

全量微波消解各元素测定结果的实验室内相对标准偏差均在 0.55%~18.4%之间，实验室间相对标准偏差在 0.22%~11.5%。全量电热板消解各元素测定结果的实验室内相对标准偏差均在 0.66%~12.0%之间，实验室间相对标准偏差在 1.43%~7.63%。

浸提量微波消解各元素测定结果的实验室内相对标准偏差均在 0.00%~18.7%之间，实验室间相对标准偏差在 0.00%~18.6%。全量电热板消解各元素测定结果的实验室内相对标准偏差均在 0.00%~17.6%之间，实验室间相对标准偏差在 0.00%~18.2%。

精密度和准确度结果统计见附录 B。

12 质量保证和质量控制

12.1 空白实验

每批样品分析需至少做 2 个全程序空白，所测元素的空白值不得超过方法检出限。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。

12.2 相关性检验、精密度控制、准确度控制

12.2.1 相关性检验

校准曲线的相关系数 $r \geq 0.999$ 。

12.2.2 精密度控制

各元素测定结果的室内相对标准偏差应小于 10%，室间相对标准偏差应低于 20%。

12.2.3 准确度控制

实验室内测定标准样品的结果在允许范围内。用实际样品进行加标测定，加标回收率范围应在 80%~120%之间。

12.3 稀释试验

在试样中选一个有代表性的试样做逐次稀释以确定是否有干扰存在，试样中分析元素的浓度至少为其检出限的 25 倍。测定未稀释试样的浓度，将试样稀释至少 5 倍 (1+4) 后再进行分析。如果所有试样的浓度均低于检出限的 10 倍，要做下面所述的加标回收分析。若未稀

释试样和稀释了 5 倍的试样的测定结果一致（相差在 10%以内），则表明不存在干扰，不必采用标准加入法分析。

12.4 回收率试验

如果稀释试验的结果不一致，则可能存在基体干扰，需要做加标样品分析以确认稀释试验的结论。另取一份试样，加入已知量的被测物使其浓度为原有浓度的 2-5 倍。如果所有样品所含的分析物浓度均低于检出限，按检出限的 20 倍加标。分析加标样品并计算回收率，如果回收率低于 80%或高于 120%，则所有样品均要用标准加入法测定，标准加入法见附录 C。

13 废弃物的处理

根据国家相应的固废处理法，交由有资质的处置单位进行统一处理。

14 注意事项

14.1 器皿的准备：所使用的坩埚和玻璃容器先用硝酸（1+1）浸泡，然后用自来水和试剂水依次冲洗干净，放在干净的环境中晾干。对于新使用的或怀疑受污染的容器，应用热盐酸（1+1）浸泡至少 2 小时，再用热硝酸浸泡至少 2 小时，然后用试剂水洗干净，放在干净的环境中晾干。

14.2 仪器点火后要预热 10 分钟以上，以防波长漂移。

14.3 含量太低的元素，可适当增加称样量或减少定容体积，也可在浓缩后测定。

14.4 铍和铊是剧毒元素，配制标准溶液和样品预处理时应注意防止与皮肤直接接触，并保持室内有良好的排风系统。

附录 A
(资料性附录)
方法的检出限和测定下限

附表 A.1 中为全量消解和浸提量消解时各元素检出限和测定下限。

附表 A.1 全量消解各元素检出限和测定下限 单位: mg/kg

元素	全量		浸提量	
	检出限 (mg/kg)	测定下限 (mg/kg)	检出限 (mg/L)	测定下限 (mg/L)
Ag	0.065	0.261	0.005	0.018
Al	8.83	35.3	0.052	0.209
Ba	3.52	14.1	0.052	0.206
Be	0.036	0.143	0.004	0.018
Ca	5.70	22.8	0.113	0.453
Cd	0.081	0.323	0.005	0.022
Co	0.469	1.88	0.011	0.045
Cr	0.461	1.85	0.011	0.044
Cu	0.346	1.38	0.010	0.041
Fe	8.84	35.3	0.044	0.176
K	7.66	30.7	0.347	1.387
Mg	2.08	8.31	0.029	0.116
Mn	3.02	12.1	0.010	0.042
Na	7.74	31.0	0.196	0.782
Ni	0.319	1.28	0.012	0.048
Pb	1.33	5.30	0.024	0.094
Sr	1.30	5.19	0.009	0.038
Ti	2.86	11.4	0.011	0.046
V	1.50	5.99	0.020	0.081
Zn	1.12	4.47	0.009	0.035
Pd	1.21	4.82	0.024	0.098
Tl	0.324	1.30	0.023	0.091
Sb	0.449	1.80	0.011	0.045
Pt	1.22	4.87	0.024	0.098

附录 B
(资料性附录)
方法的精密度和准确度汇总表

附表 B.1、B.2、B.3、B.4、B.5、B.6 中为本方法的精密度和准确度汇总表。

表 B.1 全量微波消解测定的精密度

元素	总均值 (mg/kg)	实验室间标 准偏差 (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	再现性限 R
Ag	0.076	0.003	6.44~15.8	4.47	0.026	0.027
Al	33253	73.1	0.55~1.03	0.22	789.7	828
Ba	531	7.89	2.14~9.12	1.49	90.9	95.7
Be	2.22	0.036	3.37~8.30	1.64	0.383	0.401
Ca	12541	112.4	1.22~2.12	0.896	556.4	597.6
Cd	0.113	0.008	11.5~18.0	7.00	0.049	0.049
Co	14.2	0.47	7.30~14.2	3.30	4.08	4.21
Cr	74.9	0.92	2.58~3.34	1.23	6.16	6.19
Cu	25.2	0.56	5.99~10.8	2.22	5.94	6.22
Fe	12041	116	2.52~3.92	0.96	1069	1108
K	4978	57.4	4.03~7.35	1.15	767	801
Mg	3891	77	4.28~9.01	1.98	791	827
Mn	518	5.01	4.12~13.0	0.97	118	127
Na	3284	55.7	2.27~4.53	1.70	334	342
Ni	32.7	0.67	2.40~6.62	2.06	4.26	4.32
Pb	24.7	0.86	4.65~9.66	3.51	4.73	4.95
Sr	171	1.84	5.52~9.77	1.07	37.5	40.2
Ti	1101	17.2	4.80~6.38	1.57	171	178
V	89.3	1.18	2.57~8.00	1.32	16.4	17.4
Zn	60.3	1.72	5.68~9.11	2.85	11.5	11.6
Pd	0.28	0.04	14.6~50.5	14.1	0.26	0.26
Tl	0.61	0.06	4.62~18.4	9.27	0.242	0.273
Sb	1.15	0.06	8.88~18.3	4.83	0.756	0.802
Pt	0.3	0.03	12.9~19.9	11.5	0.129	0.152

表 B.2 全量电热板消解测定的的精密密度

元素	总均值 (mg/kg)	实验室间标 准偏差 (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	再现性限 R
Ag	0.002	0.003	0.00~0.00	0.00	0.003	0.009
Al	32853	658.9	2.32~3.43	2.00	2670	3057
Ba	48.1	1.75	2.30~3.89	3.64	4.40	6.34
Be	0.00	0.00	0.00~0.00	0.00	0.001	0.001
Ca	195825	3129.4	0.75~3.60	1.60	10662	13096
Cd	0.001	0.001	0.00~0.00	0.00	0.001	0.003
Co	234	6.6	1.71~4.21	2.82	20.5	26.3
Cr	32022	498	1.37~2.44	1.56	1741	2115
Cu	13.2	0.81	3.94~9.27	6.11	2.46	3.19
Fe	72319	1037	0.66~2.44	1.43	2976	3976
K	267	11.9	3.26~5.29	4.45	33.3	45.1
Mg	145569	2819	1.16~2.56	1.94	7631	10527
Mn	1499	51.3	2.02~5.76	3.42	166	209
Na	11380	282.9	1.99~4.34	2.49	952	1176
Ni	821	21.7	1.16~4.13	2.64	57.6	80.3
Pb	266	10.6	2.44~5.26	3.98	29.6	40.1
Sr	69.5	3.72	1.26~3.75	5.36	5.76	11.7
Ti	680	16	1.07~2.43	2.35	35.8	55.4
V	354.3	23.5	2.57~7.57	6.65	45.2	77.8
Zn	204.8	3.5	1.13~5.93	1.71	22.2	22.5
Pd	0.00	0.00	0.00~0.00	0.00	0.00	0.00
Tl	0.783	0.031	5.91~11.2	3.90	0.195	0.197
Sb	0.793	0.061	6.64~12.0	7.63	0.204	0.252
Pt	0.00	0.00	0.00~0.00	0.00	0.00	0.00

表 B.3 浸提量微波消解测定的精密度

元素	总均值 (mg/kg)	实验室间标 准偏差 (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	再现性限 R
Ag	0.00	0.00	0.00~0.00	0.00	0.026	0.027
Al	12.5	0.2	0.99~18.7	1.59	4.37	4.68
Ba	0.279	0.003	3.43~6.94	1.09	0.042	0.045
Be	0.002	0.00	0.00~0.00	0.00	0.00	0.00
Ca	108	0.55	9.50~17.0	0.52	37.9	41.0
Cd	0.00	0.00	0.00~0.00	8.76	0.004	0.004
Co	0.00	0.004	0.00~0.00	18.6	0.035	0.036
Cr	0.089	0.002	8.40~16.7	2.81	0.031	0.033
Cu	0.056	0.004	8.14~13.8	6.35	0.039	0.041
Fe	36.7	0.10	2.47~3.91	0.28	3.02	3.25
K	37.6	0.03	3.50~3.94	0.09	3.84	4.15
Mg	21.1	0.28	14.1~18.1	1.32	11.1	12.0
Mn	0.843	0.005	2.51~4.06	0.54	0.076	0.081
Na	6.572	0.063	10.2~13.0	0.96	3.94	4.26
Ni	0.361	0.003	2.51~5.79	0.91	0.045	0.047
Pb	0.05	0.00	8.49~17.3	2.31	0.03	0.03
Sr	0.025	0.002	11.7~18.7	8.81	0.017	0.017
Ti	0.825	0.003	1.41~2.38	0.33	0.042	0.045
V	0.00	0.00	2.51~3.81	0.00	0.056	0.061
Zn	0.115	0.001	3.94~10.7	1.30	0.023	0.025
Pd	0.00	0.00	0.00~0.00	0.00	0.00	0.00
Tl	0.00	0.00	0.00~0.00	0.00	0.00	0.00
Sb	0.00	0.002	0.00~0.00	15.7	0.018	0.019
Pt	0.00	0.00	0.00~0.00	0.00	0.00	0.00

表 B.4 浸提量电热板消解测定的精密度

元素	总均值 (mg/kg)	实验室间标	实验室内相	实验室间相	重复性限 r	再现性限 R
		准偏差 (mg/kg)	对标准偏差 (%)	对标准偏差 (%)		
Ag	0.00	0.00	0.00~0.00	0.00	0.00	0.00
Al	4.75	0.19	2.49~8.77	4.03	0.65	0.80
Ba	0.072	0.005	7.84~17.2	6.22	0.026	0.027
Be	0.00	0.00	0.00~0.00	0.00	0.00	0.00
Ca	243.2	13.5	3.81~5.80	5.57	30.3	46.9
Cd	0.007	0.003	12.9~17.6	11.4	0.003	0.01
Co	0.052	0.004	6.60~16.9	6.87	0.021	0.022
Cr	0.926	0.038	1.51~3.49	4.05	0.057	0.117
Cu	0.009	0.002	12.2~17.5	14.8	0.004	0.007
Fe	30.4	1.46	5.34~8.85	4.82	5.87	6.75
K	1.05	0.08	9.95~14.1	7.32	0.36	0.39
Mg	109.7	6.97	5.90~9.78	6.35	25.6	30.5
Mn	0.557	0.025	2.84~4.25	4.48	0.053	0.085
Na	19.5	0.81	5.75~14.0	4.16	5.52	5.52
Ni	0.36	0.01	4.29~7.25	1.39	0.06	0.06
Pb	0.05	0.00	8.49~15.2	9.15	0.02	0.02
Sr	0.03	0.01	6.84~10.3	18.2	0.02	0.03
Ti	0.55	0.02	2.33~4.07	4.49	0.05	0.08
V	0.00	0.00	0.00~0.00	12.1	0.00	0.00
Zn	0.06	0.00	6.90~17.3	7.56	0.02	0.03
Pd	0.00	0.00	0.00~0.00	0.00	0.00	0.00
Tl	0.00	0.00	0.00~0.00	15.0	0.00	0.00
Sb	0.00	0.001	0.00~0.00	12.5	0.003	0.004
Pt	0.00	0.00	0.00~0.00	0.00	0.00	0.00

表 B.5 微波消解测定的准确度

元素	$\overline{\overline{RE\%}}$	S_{RE}	$\overline{\overline{RE\%}} \pm 2S_{RE}$
Ag	0.38	4.47	0.38±8.94
Al	-0.16	0.22	-0.16±0.44
Ba	-2.12	1.47	-2.12±2.94
Be	-1.02	1.65	-1.02±3.30
Ca	-0.32	0.9	-0.32±1.80
Cd	-11.6	6.93	-11.6±13.9
Co	-1.10	3.25	-1.10±6.50
Cr	0.08	1.23	0.88±2.46
Cu	-0.75	2.2	-0.75±4.40
Fe	-0.34	0.96	-0.34±1.92
K	-0.56	1.15	-0.56±2.30
Mg	-2.34	1.96	-2.34±3.92
Mn	0.362	0.97	0.362±1.93
Na	-2.58	1.72	-2.58±1.72
Ni	0.79	2.03	0.79±4.06
Pb	1.44	3.49	1.44±6.98
Sr	0.572	1.08	0.572±2.15
Ti	-3.74	1.57	-3.74±3.14
V	0.76	1.31	0.76±2.62
Zn	1.15	2.81	1.15±5.62
Pd	0.00	0.00	0.00
Tl	-2.08	9.07	-2.08±18.2
Sb	-4.61	4.87	-4.61±9.74
Pt	0.00	0.00	0.00

表 B.6 电热板消解测定的准确度

元素	$\overline{RE\%}$	S_{RE}	$\overline{RE\%} \pm 2S_{RE}$
Ag	/	/	/
Al	/	/	/
Ba	/	/	/
Be	/	/	/
Ca	-0.45	0.83	-0.45±1.66
Cd	-0.54	0.56	-0.54±1.12
Co	/	/	/
Cr	2.35	1.36	2.35±2.72
Cu	/	/	/
Fe	0.62	0.27	0.62±0.54
K	1.70	0.84	1.70±1.68
Mg	-3.22	0.75	-3.22±1.50
Mn	/	/	/
Na	-0.51	0.35	-0.51±0.70
Ni	/	/	/
Pb	-0.49	0.37	-0.49±0.74
Sr	/	/	/
Ti	/	/	/
V	/	/	/
Zn	-2.22	0.83	-2.22±1.66
Pd	/	/	/
Tl	/	/	/
Sb	/	/	/
Pt	/	/	/

附录 C
(资料性附录)
标准加入法

当试样基体十分复杂，以致其粘度、表面张力和成分不能用标准准确地匹配时，应使用标准加入法。标准加入法是向一份或多份备好的样品溶液中加入已知量的标准。通过增加待测组分，提高或降低分析信号，使其斜率与校准曲线产生偏差。不应加入干扰组分，这样会造成基线漂移。

C.1、标准加入技术的最简单形式是单点加入法。取两份相同的样份，每份体积为 V_x 。在第 1 份（称为 A）加入已知体积为 V_s 浓度为 C_s 的标准溶液，在第 2 份（称为 B）中加入相同体积 V_s 的基体溶剂。测量 A 和 B 的吸收信号，并校正非被测元素的信号，则未知的试样浓度 C_x 计算如下：

$$C_x = (S_B \times V_s \times C_s) / (S_A - S_B) \times V_x$$

式中 S_A 和 S_B 分别是溶液 A 和 B 在校正空白后的吸收信号。应该选择 V_s 和 C_s ，使 S_A 大约是 S_B 平均信号的 2 倍，以避免试样基体的过度稀释。如果使用了分离或浓缩手段，最好一开始就进行加标，使其能够经过制样的整个过程。

C.2、通过使用系列标准加入可使结果得到改善。加入一系列含有不同已知浓度的标准后，为了使试样的体积相同，所有试样都要稀释到相同的体积，例如，1 号加标样的浓度应该大约是样品中待测物所产生的吸收的 50%，2 号和 3 号加标样的浓度应该大约是样品中待测物所产生的吸收的 100% 和 150%。测定每份试样的吸收值，以吸收值为纵坐标，以标准的已知浓度为横坐标作图，将曲线外推至零吸收处，其与横坐标的交点即为试样中待测组分的原有浓度。纵坐标左右两侧的横坐标的刻度值相同，大小相反。

C.3、标准加入法是十分有效的，但是必须注意以下的制约条件：

(1) 标准加入的浓度应该在标准曲线的线性范围内，为了得到最好的结果，标准加入法标准曲线的斜率应该与水标准曲线的斜率大体相同。如果斜率明显不同（大于 20%），使用时应该慎重；

(2) 干扰影响不应该随分析物浓度和试样基体比的改变而变化，并且加入标准应该与被分析物有同样的响应；

(3) 在测定中必须没有光谱干扰，并能校正非特征背景干扰。