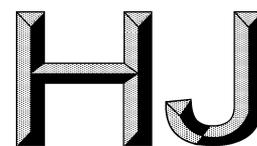


附件 2



中华人民共和国国家环境保护标准

HJ □□□-20□□

---

水质 33 种元素的测定

电感耦合等离子体原子发射光谱法

Water quality – Determination of 33 elements-

Inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy

(征求意见稿)

20□□-□□-□□发布

20□□-□□-□□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 术语和定义.....	1
4 方法原理.....	1
5 干扰及消除.....	2
6 试剂和材料.....	2
7 仪器和设备.....	6
8 样品.....	6
9 分析步骤.....	6
10 结果计算.....	7
11 精密度和准确度.....	7
12 质量保证和质量控制.....	8
13 注意事项.....	8
附录 A（规范性附录）方法检出限和测定下限.....	9
附录 B（资料性附录）元素测定波长及元素间干扰.....	10
附录 C（资料性附录）方法的精密度和准确度.....	12

# 前 言

为贯彻《中华人民共和国环境保护法》和《中华人民共和国水污染防治法》，保护环境，保障人体健康，规范水中 33 种元素的测定方法，制定本标准。

本标准规定了水中 33 种元素的电感耦合等离子体原子发射光谱法。

本标准为首次发布。

本标准的附录A为规范性附录，附录B和附录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：中国地质调查局南京地调中心（南京地质矿产研究所）、江苏省理化测试中心、国土资源部华东矿产资源监督检测中心、苏州市环境监测中心站、淮安市环境监测站和常州市环境监测中心站。

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。

# 水质 33 种元素的测定

## 电感耦合等离子体原子发射光谱法

警告：硝酸等是强氧化性酸，操作时应按规定要求佩带防护器具，并在通风橱中操作。

### 1 适用范围

本标准规定了测定水中 33 种元素的电感耦合等离子体原子发射光谱法。

本标准适用于地表水、地下水、生活污水及工业废水中银、铝、砷、硼、钡、铍、铋、钙、镉、钴、铬、铜、铁、钾、锂、镁、锰、钼、钠、镍、磷、铅、硫、锑、硒、硅、锡、锆、钛、钨、钒、锌及锆等 33 个元素溶解态及元素总量的测定（其中砷、铋、锑、硒、锡仅适用于生活污水及工业废水测定）。

本标准中各元素的方法检出限为 0.009~0.098mg/L，测定下限为 0.035~0.39 mg/L。各元素的方法检出限详见附录 A。

### 2 规范性引用文件

本标准引用了下列文件或其中的条款。凡是未注明日期的引用文件，其最新版本适用于本标准。

GB/T 6682 分析实验室用水规格和试验方法

HJ 493 水质 样品的保存和管理技术规定

HJ 678 水质 金属总量的消解 微波消解法

HJ/T 91 地表水和污水监测技术规范

HJ/T 164 地下水环境监测技术规范

### 3 术语和定义

下列术语和定义适用于本标准。

#### 3.1 可溶性元素

未经酸化的样品中，经 0.45 $\mu$ m 滤膜过滤后测得的元素含量。

#### 3.2 元素总量

未经过滤的样品，经消解后测得的元素含量。

### 4 方法原理

经过滤或消解的水样注入电感耦合等离子体原子发射光谱仪后，被进样器中的雾化器雾化，并由氩载气带入等离子体火炬中，样品经挥发、原子化、激发后辐射出所含元素的特征谱线。在一定浓度范围内，元素特征谱线上的响应值与其在样品中的浓度成正比。

## 5 干扰及消除

5.1 电感耦合等离子体原子发射光谱法(以下简称 ICP-AES 法)干扰通常有光谱干扰与非光谱干扰两类。前者主要包括了连续背景和谱线重叠干扰。后者主要包括了化学干扰、电离干扰、物理干扰以及去溶剂干扰等。实际分析过程中各类干扰很难分清。一般情况下, 必须予以补偿和校正。

5.2 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时, 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。

5.3 优化实验条件选择最佳工作参数, 可减小 ICP-AES 法的干扰效应, 但废水成分复杂, 常量元素与微量元素间含量差别很大, 因此来自常量元素的干扰不容忽视。附录 B 列出了待测元素在分析波长下的主要光谱干扰。谱线重叠严重时, 选择另外的谱线作为分析线以避免干扰, 这种方法较适合大批常规分析而样品基体(即主成分)保持不变的情况。一般选择普通微量元素(它们的谱线重叠效应最为严重)的波长时, 要选择那些不受主成分干扰的谱线, 而对微量元素之间的相互影响可不必顾及。

5.4 若靠选择谱线的方法仍不能避免光谱干扰时, 可用化学富集分离、元素数学校正系数等进行干扰校正。化学富集分离的方法效果明显并可提高元素的检出能力, 但操作手续繁冗且易引入试剂空白; 基体匹配法(配制与待测样品基体成份相似的标准溶液)效果十分令人满意, 此种方法对于测定基体成分固定的样品, 是理想的消除干扰的方法, 但存在高纯试剂难于解决的问题, 而且废水的基体成分变化莫测, 在实际分析中, 标准溶液的配制工作将是十分麻烦的。比较简便并且目前经常采用的方法是背景扣除法及干扰系数法, 当存在单元素干扰时, 可按公式  $K_i = -(Q' - Q)/Q_i$  求得干扰系数。式中  $K_i$  是干扰系数,  $Q'$  是干扰元素加分析元素的含量;  $Q$  是分析元素的含量;  $Q_i$  是干扰元素的含量。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处测定其  $Q'$ , 根据上述公式求出  $K_i$ 。然后进行人工扣除或计算机自动扣除。因此, 可依据所用仪器的性能及待测废水的成分, 选择适当的元素谱线和适当的修正干扰方法以消除干扰。

## 6 试剂和材料

标准贮备溶液可购买或用超纯试剂配制。水和试剂中所含待测物的含量与待测物浓度相比应可忽略。除非另有说明, 所有盐类均于 105℃干燥 1 小时。实验用水应符合 GB/T 6682 一级水的相关要求。

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

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

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

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

6.5 氢氧化钠 (NaOH): 优级纯。

6.6 氩气, 钢瓶气, 纯度不低于 99.9%。

6.7 硝酸溶液, 1+1, 用 6.1 配置。

6.8 硝酸溶液, 1+9, 用 6.1 配置。

6.9 盐酸溶液, 1+1, 用 6.2 配置。

6.10 盐酸溶液, 1+9, 用 6.2 配置。

6.11 盐酸溶液，1+20，用 6.2 配置。

6.12 硫酸溶液，1+1，用 6.3 配置。

6.13 硫酸溶液，1+4，用 6.3 配置。

6.14 氢氧化钠溶液： $\rho(\text{NaOH})=100 \text{ g/L}$

称取 100 g 氢氧化钠（6.5）溶于适量水中，溶解后加水定容至 1000ml，摇匀。

6.15 氢氧化钠溶液： $\rho(\text{NaOH})=200 \text{ g/L}$

称取 200 g 氢氧化钠（6.5）溶于适量水中，溶解后加水定容至 1000ml，摇匀。

6.16 标准溶液

6.16.1 单元素标准贮备液。

银（Ag）、铝（Al）、砷（As）、硼（B）、钡（Ba）、铍（Be）、铋（Bi）、钙（Ca）、镉（Cd）、钴（Co）、铬（Cr）、铜（Cu）、铁（Fe）、钾（K）、锂（Li）、镁（Mg）、锰（Mn）、钼（Mo）、钠（Na）、镍（Ni）、磷（P）、铅（Pb）、硫（S）、锑（Sb）、硒（Se）、硅（Si）、锡（Sn）、锶（Sr）、钛（Ti）、钨（W）、钒（V）、锌（Zn）及锆（Zr），浓度为 1000mg/L 或 500mg/L。可从相应的标准样品研究机构购买，或自配。

6.16.1.1 银(Ag):  $\rho=1000\text{mg/L}$ 。

准确称取 1.0000g 金属银，加 25ml 硝酸（6.1），加热溶解，冷却后，用水定容至 1L。

6.16.1.2 铝(Al):  $\rho=1000\text{mg/L}$ 。

准确称取 1.0000g 金属铝，用 150ml 盐酸溶液（6.9）加热溶解，煮沸，冷却后，用水定容至 1L。

6.16.1.3 砷(As):  $\rho=1000\text{mg/L}$ 。

准确称取 1.3203g  $\text{As}_2\text{O}_3$ ，用 20 ml 氢氧化钠溶液（6.14）溶解(稍加热)，用水稀释，以盐酸（6.2）中和至溶液呈弱酸性，再用水定容至 1L。

6.16.1.4 硼(B):  $\rho=1000\text{mg/L}$ 。

准确称取 5.7192g 硼酸溶于少量的水中，微热使其溶解，用水定容至 1L。

6.16.1.5 钡(Ba):  $\rho=1000\text{mg/L}$ 。

准确称取 1.5163g 无水氯化钡（ $\text{BaCl}_2$ ，250℃ 烘 2h），用 20ml 硝酸溶液（6.7）溶解并定容至 1L。

6.16.1.6 铍(Be):  $\rho=100\text{mg/L}$ 。

准确称取 0.1000g 金属铍，用 150ml 盐酸溶液（6.9）加热溶解，冷却后用水定容至 1L。

6.16.1.7 铋(Bi):  $\rho=1000\text{mg/L}$ 。

准确称取 1.0000g 金属铋，加入 50ml 硝酸溶液（6.7）加热溶解，待溶解完全后，冷却，用水定容至 1L。

6.16.1.8 钙(Ca):  $\rho=1000\text{mg/L}$ 。

准确称取 2.4972g 碳酸钙（ $\text{CaCO}_3$ ，110℃ 干燥 1h），溶解于 20ml 水中，滴加盐酸（6.2）至完全溶解，再加 10 ml 盐酸（6.2），煮沸除去  $\text{CO}_2$ ，冷却后，用水定容至 1L。

6.16.1.9 镉(Cd):  $\rho=1000\text{mg/L}$ 。

准确称取 1.0000g 金属镉，用 30ml 硝酸（6.1）溶解，用水定容至 1L。

6.16.1.10 钴(Co):  $\rho=1000\text{mg/L}$ 。

准确称取 1.0000g 金属钴, 用 50ml 硝酸溶液 (6.7) 加热溶解, 冷却, 用水定容至 1L。

6.16.1.11 铬(Cr):  $\rho=1000\text{mg/L}$ 。

准确称取 1.0000g 金属铬, 加热溶解于 30ml 盐酸溶液 (6.9) 中, 冷却, 用水定容至 1L。

6.16.1.12 铜(Cu):  $\rho=1000\text{mg/L}$ 。

准确称取 1.0000g 金属铜, 加热溶解于 30ml 硝酸溶液 (6.7) 中, 冷却, 用水定容至 1L。

6.16.1.13 铁(Fe):  $\rho=1000\text{mg/L}$ 。

准确称取 1.0000g 金属铁, 用 150ml 盐酸溶液 (6.9) 溶解, 冷却, 用水定容至 1L。

6.16.1.14 钾(K):  $\rho=1000\text{mg/L}$ 。

准确称取 1.9067g 氯化钾 (KCl, 在 400~450°C 灼烧到无爆裂声), 溶于水, 用水定容至 1L。

6.16.1.15 锂(Li):  $\rho=1000\text{mg/L}$ 。

准确称取 5.3240g 碳酸锂 ( $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ), 滴加少量盐酸溶液 (6.9) 至完全溶解, 用水定容至 1L。

6.16.1.16 镁(Mg):  $\rho=1000\text{mg/L}$ 。

准确称取 1.0000g 金属镁, 加入 30ml 水, 缓慢加入 30ml 盐酸 (6.2), 待完全溶解后, 煮沸, 冷却后, 用水定容至 1L。

6.16.1.17 锰(Mn):  $\rho=1000\text{mg/L}$ 。

准确称取 1.0000g 金属锰, 用 30ml 盐酸溶液 (6.9) 加热溶解, 冷却, 用水定容至 1L。

6.16.1.18 钼(Mo):  $\rho=1000\text{mg/L}$ 。

准确称取 1.7325 g 钼酸铵 [ $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ], 溶于水, 用水定容至 1L。

6.16.1.19 钠(Na):  $\rho=1000\text{mg/L}$ 。

准确称取 2.5421g 氯化钠 (NaCl, 在 400~450°C 灼烧到无爆裂声), 溶于水, 用水定容至 1L。

6.16.1.20 镍(Ni):  $\rho=1000\text{mg/L}$ 。

准确称取 1.0000g 金属镍, 用 30ml 硝酸溶液 (6.7) 加热溶解, 冷却, 用水定容至 1L。

6.16.1.21 磷(P):  $\rho=1000\text{mg/L}$ 。

准确称取 4.2635g 磷酸氢二胺 [ $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ ] 溶解于少量水中, 再用水定容至 1L。

6.16.1.22 铅(Pb):  $\rho=1000\text{mg/L}$ 。

准确称取 1.0000g 金属铅, 用 30ml 硝酸溶液 (6.7) 加热溶解, 冷却, 用水定容至 1L。

6.16.1.23 硫(S):  $\rho=1000\text{mg/L}$ 。

准确称取 4.4299 g 硫酸钠 (或 5.4349 g 硫酸钾) (105°C 烘 1~2h), 用盐酸溶液 (6.11) 溶解并定容至 1L。

6.16.1.24 锑(Sb):  $\rho=1000\text{mg/L}$ 。

准确称取 1.0000g 金属锑, 加入 20~30 ml 硫酸溶液 (6.12) 加热溶解, 溶解完全后, 用硫酸溶液 (6.13) 定容至 1L。

6.16.1.25 硒(Se):  $\rho=1000\text{mg/L}$ 。

准确称取 1.0000g 硒, 加入 20~30 ml 盐酸溶液 (6.9), 水浴加热溶解, 滴加几滴硝酸 (6.1), 溶

解完全后，用水定容至 1L。

6.16.1.26 硅(Si):  $\rho=1000\text{mg/L}$ 。

准确称取2.9640g六氟硅酸铵 $[(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6]$ ，加入200 ml 盐酸溶液（6.11），低温加热至完全溶解，冷却后，用水定容至1L。

6.16.1.27 锡(Sn):  $\rho=1000\text{mg/L}$ 。

准确称取 1.0000g 锡，加入 50 ml 盐酸溶液（6.9），水浴加热溶解，冷却后，再加入 80 ml 盐酸（6.2），用水定容至 1L。

6.16.1.28 锶(Sr):  $\rho=1000\text{mg/L}$ 。

准确称取 1.6848g 碳酸锶 ( $\text{SrCO}_3$ )，用 60 ml 盐酸溶液（6.9）溶解并煮沸，冷却，用水定容至 1L。

6.16.1.29 钛(Ti):  $\rho=1000\text{mg/L}$ 。

准确称取 1.0000g 金属钛用 100 ml 盐酸溶液（6.9）加热溶解，冷却，用盐酸溶液（6.9）定容至 1L。

6.16.1.30 钨(W):  $\rho=1000\text{mg/L}$ 。

准确称取 1.2611 三氧化钨 ( $\text{WO}_3$ ，优级纯，110℃ 烘干 1h)，用 30~40 ml 氢氧化钠溶液（6.15）溶解(稍加热)，冷却后用水定容至 1L。

6.16.1.31 钒(V):  $\rho=1000\text{mg/L}$ 。

准确称取 2.2957 g 偏钒酸铵( $\text{NH}_4\text{VO}_3$ )，将其溶于少量硝酸(6.1)中，加热至金属完全溶解，加入 10.0 ml 硝酸(6.1)，用水定容至 1L。

6.16.1.32 锌(Zn):  $\rho=1000\text{mg/L}$ 。

准确称取 1.0000g 金属锌，用 40ml 盐酸（6.2）溶解，煮沸，冷却，用水定容至 1L。

6.16.1.33 锆(Zr):  $\rho=1000\text{mg/L}$ 。

准确称取 3.5328g 氯化锆酰 ( $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ，优级纯或重结晶提纯)，用 40~50 ml 盐酸溶液（6.10）溶解，并用盐酸溶液（6.10）定容至 1L。

6.16.2 单元素标准使用液。

分取上述单元素标准贮备液稀释配制。稀释时补加一定量的酸。

6.3 多元素混合标准溶液。

根据元素间相互干扰的情况与标准溶液的性质分组制备，浓度据分析样品及待测项目而定，标液的酸度尽量保持与待测样品溶液的酸度一致。表 1 为地表水部分元素推荐的浓度范围。

表 1 地表水标准溶液浓度范围

元素	浓度范围 (mg/L)
Al、Sr、P	0.00~5.00
Ba、Fe	0.00~2.00
Be、Cd、Mo、Ag	0.00~0.50
B、Co、Cr、Cu、Li、Mn	0.00~1.00
Ni、Pb、Zn、V、Ti	0.00~1.00
Ca	0.00~50.00

## 7 仪器和设备

- 7.1 电感耦合等离子原子发射光谱仪，具背景校正原子发射光谱计算机控制系统。
- 7.2 温控电热板。
- 7.3 微波消解仪。
- 7.4 过滤装置：0.45 $\mu$ m 孔径水系微孔滤膜。
- 7.5 聚四氟乙烯烧杯：250mL。
- 7.6 样品瓶：50ml、100ml、250 ml 或 500 ml 塑料瓶（如高密聚乙烯或聚四氟乙烯），使用前用硝酸溶液（6.7）浸泡，洗净。
- 7.7 一般实验室常用仪器设备。

## 8 样品

### 8.1 样品的采集和保存

按照 HJ/T 91 和 HJ/T 164 的相关规定进行水样的采集。采样前，所用聚乙烯瓶用洗涤剂洗净，再用硝酸溶液(6.7)浸泡 24h 以上，然后用水冲洗干净。若测定溶解态元素，样品采集后立即通过 0.45 $\mu$ m 滤膜过滤，弃去初始的 50~100ml 溶液，收集所需体积的滤液，每 100ml 样品中加入 1.0ml 硝酸(6.1)。如需测定总量，样品采集后立即加入硝酸(6.1)，使硝酸含量达到 1%。

### 8.2 试样的制备

#### 8.2.1 测定可溶性元素

样品处理方法见 8.1。

#### 8.2.2 测定元素总量

取一定体积的均匀样品，加入硝酸溶液（6.7）若干毫升，（视取样体积而定，通常每 100ml 样品加 5.0 ml 硝酸）置于电热板上加热消解，确保溶液不沸腾，缓慢加热至近干（注意：防止把溶液蒸至干涸）取下冷却，反复进行这一过程，直至试样溶液颜色变浅或稳定不变。冷却后，加入硝酸若干毫升，再加入少量水，置电热板上继续加热使残渣溶解。冷却后，用水定容至原取样体积，使溶液保持 5% (v/v) 的硝酸酸度。对于某些基体复杂的废水，消解时可加入高氯酸消解。

注 1：水质消解还有微波消解法，参见 HJ678-2013 水质 金属总量的消解 微波消解法

注 2：对于元素含量较低的水样可采用富集处理法。取 50ml 水样于 120ml 聚四氟乙烯烧杯中，加 1ml 硝酸（6.1），电热板浓缩至近干，加 1% HNO<sub>3</sub> 10ml，摇匀，待测。

#### 8.2.3 实验室空白试样的制备

取与样品相同体积的水按上述各法同步操作，制备试剂空白溶液。

## 9 分析步骤

### 9.1 仪器参考测试条件

不同型号的仪器最佳测试条件不同，可根据仪器使用说明书进行选择。表 2 为推荐仪器参考分析

条件。

表 2 仪器分析主要指标推荐参考条件

光源	ICAP
ICAP 观察方式	有自动、水平、垂直、线选择四种模式供选择
发射功率	1150 W
辅助气流量	1.0 L/min
雾化器压力	24.0 psi

## 9.2 校准曲线的绘制

取一定量的单元素标准使用液（6.16.2）制备校准曲线，根据地表水及废水浓度范围分组配制，在各自浓度范围内，至少配制5个点浓度。

## 9.3 样品测定

将预处理好的样品及空白溶液，在仪器最佳工作参数条件下，按照仪器使用说明书的有关规定，标准化校正后，做样品及空白测定。扣除背景或以干扰系数法修正干扰。扣除空白值后的元素测定值即为样品中该元素的浓度。

## 10 结果计算与表示

### 10.1 结果计算

样品中元素含量按照公式（1）进行计算。

$$\rho = (\rho_1 - \rho_2) \times f \quad (1)$$

式中： $\rho$  - 样品中元素的浓度，mg/L；

$\rho_1$  - 稀释后样品中元素的质量浓度，mg/L；

$\rho_2$  - 释后实验室空白样品中元素的质量浓度，mg/L；

f - 样品稀释倍数。

### 10.2 结果表示

测定结果小数位数与方法检出限一致，最多保留三位有效数字。

## 11 精密度和准确度

### 11.1 精密度

六家实验室对浓度为 1.00mg/L、5.00mg/L、9.00mg/L 标准溶液进行了测定：实验室内相对偏差为 0.18~20.41%、0.06%~6.78%、0.06~10.42%；实验室间相对偏差为 1.20%~23.15%、0.82%~9.40%、0.59%~8.61%；重复性限 0.03 mg/L ~0.25 mg/L、0.09mg/L ~0.41 mg/L、0.12 mg/L ~0.47 mg/L；再现性现为 0.08 mg/L ~1.11 mg/L、0.17 mg/L ~1.26 mg/L、0.19 mg/L ~2.07 mg/L。

### 11.2 准确度

六家实验室对地表水样品进行可溶性元素的加标回收实验，地表水可溶性元素的加标回收率范围为：90.5%~98.3%，加标回收率最终值为90.5%±18.6%~98.3%±9.7%。

六家实验室对废水样品进行可溶性元素的加标回收实验，废水可溶性元素加标回收率范围为：90.6%~99.5%，加标回收率最终值分别为90.6%±22.6%~99.5%±10.0%。

六家实验室对地表水样品进行元素总量的加标回收实验，地表水元素总量（电热板消解、微波消解）的加标回收率范围分别为：89.3%~100.3%、90.9%~100.3%，加标回收率最终值分别为89.3%±20.0%~100.3%±8.9%、90.9%±12.3%~100.3%±7.3%。

六家实验室对废水样品进行元素总量的加标回收实验，废水元素总量（电热板消解、微波消解）的加标回收率范围分别为：88.8%~99.5%、87.4%~101.6%，加标回收率最终值分别为88.8%±12.2%~99.5%±10.1%、87.4%±15.1%~101.6%±7.8%。

精密度和准确度结果统计见附录 C。

## 12 质量保证和质量控制

12.1 当开始使用本方法，在建立了校准曲线后，必须通过分析适当浓度的有证标准样品进行验证，如果标准样品的测量值超过实际值的±10%，则停止分析样品，重新校正仪器。新的校准曲线应该再次通过验证以后，才能继续进行分析。以后要定期（可半年）分析标准样品或质量控制样品，其测定值与标准值的误差应在质控规定要求内，方可继续进行分析。

12.2 每分析一批水样，必须做一个实验室空白试样。如果这个值超过方法检出限(MDL)，说明实验室环境或者所使用的试剂本身有污染，在继续分析样品之前必须进行校正。

12.3 在进行样品分析时，每分析 20 个样品(少于 20 个，完成样品分析后)需分析一个校准样品以检查校准曲线，如果得到的浓度超过标准值的±10%，则需找出问题并纠正后，重置校准曲线，再进行分析。

12.4 每分析一批水样，必须分析10%的室内平行双样，样品较少时，每批样品应至少做一份样品的平行双样。测定的平行双样允许差应小于20%。

12.5 每分析一批水样，必须分析 10%加标回收样品，加标回收率应在 70%至 120%。

## 13 注意事项

13.1 测定痕量元素，首先要避免待测元素的沾污或损失。实验室环境灰尘、试剂中杂质以及与样品接触的实验装置中的杂质都是样品受到污染的源头。在测定痕量金属的过程中，过滤或脱附以及吸附浓缩样品的容器会给测定结果带来正或负误差。实验器皿，包括样品瓶在使用之前均应用硝酸浸洗，然后用去离子水洗净。

13.2 如样品基体有变化，分析其中元素时，对新的分析技术要做比对试验，如与原子吸收方法做比对。

13.3 样品稀释：如果分析物浓度较高，稀释后样品最低浓度应高于 10 倍仪器检测限（IDL），稀释后分析结果与稀释前分析结果的相对偏差小于 5%（或在此类基体分析的控制限范围内），否则，应考虑化学或物理干扰。

13.4 分析钨元素时，尽量单独测定，并在碱性介质中分析测定，如多元素、酸性介质中测定时，校准曲线与样品制备应同步进行，且制备后应尽快测定。

13.5 每半年要做一次仪器谱线的校对以及元素间干扰系数的测定。

附录 A  
(规范性附录)

方法检出限和测定下限

附表 A.1 给出了本标准测定 33 种无机元素的方法检出限及测定下限。

附表 A.1 测定元素分析方法检出限和测定下限汇总表

元素	检出限 (mg/L)	测定下限 (mg/L)	元素	检出限 (mg/L)	测定下限 (mg/L)	元素	检出限 (mg/L)	测定下限 (mg/L)
银 Ag	0.033	0.13	铜 Cu	0.039	0.16	硫 S	0.21	0.83
铝 Al	0.039	0.16	铁 Fe	0.018	0.07	铋 Sb	0.23	0.93
砷 As	0.15	0.61	钾 K	0.073	0.29	硒 Se	0.031	0.12
硼 B	0.013	0.053	锂 Li	0.022	0.087	硅 Si	0.13	0.52
钡 Ba	0.011	0.043	镁 Mg	0.023	0.092	锡 Sn	0.043	0.17
铍 Be	0.01	0.04	锰 Mn	0.014	0.058	锶 Sr	0.011	0.046
铋 Bi	0.045	0.18	钼 Mo	0.046	0.18	钛 Ti	0.024	0.095
钙 Ca	0.02	0.079	钠 Na	0.040	0.16	钒 V	0.014	0.057
镉 Cd	0.049	0.20	镍 Ni	0.016	0.063	钨 W	0.11	0.42
钴 Co	0.022	0.088	磷 P	0.058	0.23	锌 Zn	0.009	0.035
铬 Cr	0.029	0.12	铅 Pb	0.098	0.39	锆 Zr	0.092	0.37

## 附录 B

### (资料性附录)

#### 元素测定波长及元素间干扰

本方法列出等离子发射光谱法 (ICP-AES) 测定中常选择的测定波长及其该波长下的谱线干扰, 见表 B.1。在实际操作时, 根据仪器说明书及分析基体选择最佳分析波长。

表 B.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	328.068 338.289	钛、锰、铈等少量稀土元素 铈、铬	钼	202.030 203.844 204.598 281.615	铝、铁、钛 铈 钽 铝
铝	308.215 309.271 396.152	钠、锰、钒、钼、铈 钠、镁、钒 钙、铁、钼	钠	588.995 589.592	钴 铅、钼
砷	189.042 193.696 193.759 197.262	铬、铈、 铝、磷 铝、钴、铁、镍、钒、钨 铅、钴	镍	231.604	铁、钴、铈
硼	208.959 249.678 249.773	钼、钴 铁、钴 铁、钴、铝	磷	178.287 213.618 214.914	钠 铁、铜 铜、钼、钨
钡	233.53 455.403 493.409	铁、钒 铁 钨	铅	220.353  283.306	铁、铝、钛、钴、铈、铜、镍、铋
铍	313.042 234.861 436.098	钛、钒、硒、铈 铁、钛、钼 铁	硫	182.036 180.669	铬、钼 钙
铋	223.061 306.772	铜 铁、钒	铈	206.833 217.581	铝、铬、铁、钛、钒
钙	315.887 317.933 393.366	钴、钼、铈 铁、钠、硼、铀 钒、锶、铜	硒	196.026 203.985	铝、铁
镉	214.438 226.502 228.806	铁 铁、镍、钛、铈、钾、钴 砷、钴、钨	硅	251.611 212.412 288.158	
钴	228.616 230.786 238.892	钛、钡、镉、镍、铬、钼、铈 铁、镍 铝、铁、钒、(铅)	锡	235.848 189.980	钼、钴 钼、钛、铁、锰、硅

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
铬	202.55 205.552 267.716 283.563 357.869	铁、钼 铍、钼、镍 锰、钒、镁 铁、钼 铁	锶	215.284 346.446 407.771 421.552	铁、磷 铁 铁、镧 铬、镧
铜	324.7 327.396	铁、铝、钛、钼	钛	334.904 334.941 337.280	镍、钼 铬、钙 锆、钪
铁	239.924 240.488 259.940 261.762	铬、钨 钼、钴、镍 钼、钨 镁、钙、铍、锰	钨	207.911 209.860 239.709 222.589 202.998	铜
钾	766.491	铜、铁、钨、镧	钒	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
锂	670.784	钒	锌	202.548 206.200 213.856	钴、镁 镍、镧、铋 镍、铜、铁、钛
镁	279.079 279.553 285.213 293.674	铈、铁、钛、锰 锰 铁 铁、铬	锆	343.823 354.262 339.198	
锰	257.610 293.306	铁、镁、铝、铈 铝、铁			

附录 C  
(资料性附录)  
方法的精密度和准确度

六家实验室的精密度、准确度汇总结果见表 C.1、C.2 及 C.3。

附表 C.1 方法的精密度汇总

序号	名称	浓度	总平均值 $\bar{x}$ (mg/L)	实验室内相对 标准偏差 RSD <sub>i</sub> (%)	实验室间相对 标准偏差 RSD' (%)	重复性限 r ( mg/L )	再现性限 R ( mg/L )
1	银 Ag	0.1C	1.07	0.43~2.1	8.2	0.03	0.25
		0.5C	4.98	0.30~2.1	1.4	0.14	0.24
		0.9C	8.93	0.22~0.9	1.1	0.13	0.31
2	铝 Al	0.1C	1.03	0.74~6.3	1.2	0.09	0.19
		0.5C	5.02	0.69~4.4	2.5	0.28	0.44
		0.9C	9.08	0.44~1.3	1.4	0.23	0.41
3	砷 As	0.1C	0.95	0.49~6.8	5.5	0.09	0.17
		0.5C	4.89	0.56~6.1	3.3	0.41	0.58
		0.9C	9.04	0.48~1.2	2.4	0.26	0.67
4	硼 B	0.1C	1.03	0.61~1.7	2.7	0.04	0.09
		0.5C	5.02	0.19~1.7	2.4	0.15	0.37
		0.9C	9.06	0.29~1.6	3.7	0.22	0.95
5	钡 Ba	0.1C	1.00	0.22~2.3	6.1	0.04	0.17
		0.5C	4.97	0.39~1.3	2.0	0.11	0.30
		0.9C	8.99	0.27~0.9	2.4	0.15	0.62
6	铍 Be	0.1C	1.00	0.18~1.5	5.1	0.03	0.15
		0.5C	4.93	0.51~1.4	2.2	0.13	0.32
		0.9C	8.93	0.26~1.7	2.5	0.26	0.68
7	铋 Bi	0.1C	0.92	0.40~6.2	10.3	0.09	0.28
		0.5C	4.84	0.61~1.7	3.3	0.20	0.48
		0.9C	8.97	0.69~1.5	1.3	0.29	0.41
8	钙 Ca	0.1C	1.03	0.61~2.6	3.4	0.05	0.11
		0.5C	5.00	0.74~3	2.0	0.25	0.36
		0.9C	9.07	0.25~1.4	2.4	0.24	0.65
9	镉 Cd	0.1C	0.99	0.24~3.6	7.6	0.06	0.22
		0.5C	4.96	0.28~1.2	2.5	0.11	0.37
		0.9C	8.95	0.30~1.7	3.0	0.25	0.80
10	钴 Co	0.1C	1.00	0.31~2.5	5.2	0.04	0.15
		0.5C	4.93	0.27~1.9	1.9	0.13	0.29
		0.9C	9.02	0.30~0.9	4.4	0.13	1.11
11	铬 Cr	0.1C	0.99	0.58~2.5	3.4	0.04	0.10
		0.5C	4.87	0.18~1.2	3.3	0.12	0.47
		0.9C	9.00	0.21~2.5	4.3	0.29	1.12
12	铜 Cu	0.1C	1.00	0.35~3.4	4.4	0.05	0.13

序号	名称	浓度	总平均值 $\bar{x}$ (mg/L)	实验室内相对 标准偏差 RSDi (%)	实验室间相对 标准偏差 RSD' (%)	重复性限 r ( mg/L )	再现性限 R ( mg/L )
		0.5C	4.88	0.06~2.3	1.6	0.17	0.27
		0.9C	8.83	0.16~0.8	2.1	0.12	0.53
13	铁 Fe	0.1C	1.02	0.61~3.1	2.8	0.04	0.09
		0.5C	4.96	0.28~2.3	2.2	0.15	0.33
		0.9C	8.80	0.27~1.3	6.3	0.19	1.57
14	钾 K	0.1C	0.99	1.45~6.6	2.8	0.11	0.13
		0.5C	4.98	0.89~4.2	1.7	0.36	0.40
		0.9C	9.13	0.54~2.5	3.5	0.43	0.97
15	锂 Li	0.1C	0.95	0.48~4.7	9.5	0.08	0.26
		0.5C	4.81	0.43~1.9	3.0	0.18	0.43
		0.9C	8.95	0.46~1.6	4.5	0.27	1.14
16	镁 Mg	0.1C	1.07	0.48~6.9	9.4	0.12	0.30
		0.5C	5.11	0.57~3.4	2.6	0.28	0.45
		0.9C	8.93	0.31~1.3	2.4	0.21	0.64
17	锰 Mn	0.1C	0.99	0.38~3.4	4.2	0.04	0.12
		0.5C	4.93	0.27~1.7	1.6	0.15	0.26
		0.9C	8.98	0.06~1.6	3.1	0.17	0.78
18	钼 Mo	0.1C	0.98	0.58~4.9	3.7	0.06	0.12
		0.5C	4.93	0.41~1.1	1.6	0.10	0.24
		0.9C	8.94	0.31~1.2	0.8	0.20	0.27
19	钠 Na	0.1C	1.04	0.33~10.4	4.6	0.15	0.19
		0.5C	5.11	0.30~2.9	2.5	0.26	0.43
		0.9C	9.01	0.33~1.2	2.3	0.17	0.59
20	镍 Ni	0.1C	1.00	0.47~1.3	2.7	0.03	0.08
		0.5C	4.97	0.44~3	2.1	0.25	0.37
		0.9C	8.95	0.24~4	1.6	0.46	0.58
21	磷 P	0.1C	1.01	0.66~3	3.5	0.06	0.11
		0.5C	4.89	0.21~1.1	4.1	0.11	0.58
		0.9C	9.02	0.38~1.3	4.2	0.21	1.08
22	铅 Pb	0.1C	1.03	0.37~6.2	4.6	0.08	0.15
		0.5C	4.99	0.94~3.0	1.2	0.24	0.27
		0.9C	8.98	0.56~1.7	0.6	0.30	0.31
23	硫 S	0.1C	0.77	0.62~7.7	13.8	0.11	0.31
		0.5C	4.43	0.92~4.5	6.4	0.38	0.86
		0.9C	8.41	0.93~3.4	8.6	0.47	2.07
24	锑 Sb	0.1C	0.88	0.26~12.9	23.1	0.14	0.58
		0.5C	4.92	0.25~1.5	4.6	0.13	0.64
		0.9C	8.66	0.24~2.6	5.5	0.36	1.38
25	硒 Se	0.1C	0.84	0.33~20.4	21.1	0.18	0.53

序号	名称	浓度	总平均值 $\bar{x}$ (mg/L)	实验室内相对 标准偏差 RSDi (%)	实验室间相对 标准偏差 RSD' (%)	重复性限 r ( mg/L )	再现性限 R ( mg/L )
		0.5C	4.67	0.28~6.4	9.4	0.33	1.26
		0.9C	8.82	0.45~3.5	5.1	0.44	1.31
26	硅 Si	0.1C	1.00	0.43~4.7	2.4	0.07	0.09
		0.5C	4.92	0.2~1.4	2.7	0.11	0.39
		0.9C	8.99	0.18~0.7	4.4	0.13	1.10
27	锡 Sn	0.1C	0.89	0.31~14.4	15.2	0.15	0.40
		0.5C	4.75	0.63~2.7	4.9	0.18	0.67
		0.9C	8.88	0.37~2.5	4.8	0.35	1.25
28	锶 Sr	0.1C	1.00	0.18~4.1	2.2	0.07	0.09
		0.5C	4.95	0.49~2.5	0.8	0.18	0.20
		0.9C	9.09	0.37~0.8	3.3	0.15	0.86
29	钛 Ti	0.1C	1.01	0.30~5.1	1.7	0.08	0.09
		0.5C	4.93	0.33~1.1	1.7	0.10	0.26
		0.9C	9.08	0.36~1.3	2.9	0.19	0.76
30	钒 V	0.1C	0.98	0.41~1.8	2.8	0.04	0.08
		0.5C	4.86	0.41~1.9	2.1	0.13	0.31
		0.9C	9.02	0.22~2.2	4.3	0.25	1.11
31	钨 W	0.1C	0.91	1.69~6.5	8.6	0.08	0.23
		0.5C	4.73	0.63~1.6	3.0	0.14	0.41
		0.9C	8.76	0.53~1.2	5.1	0.21	1.26
32	锌 Zn	0.1C	0.98	0.44~2.1	3.5	0.03	0.10
		0.5C	4.90	0.49~2.0	1.8	0.14	0.28
		0.9C	9.05	0.22~3.0	3.0	0.31	0.82
33	锆 Zr	0.1C	0.98	0.56~5.2	4.3	0.07	0.13
		0.5C	4.91	0.50~1.1	4.4	0.11	0.62
		0.9C	8.96	0.48~0.8	4.8	0.18	1.21

附表 C.2 方法的准确度汇总 (地表水)

元素	加标回收率最终值 (%)		
	溶解态	电热板消解	微波消解
银 Ag	92.69 ± 5.10	94.75 ± 10.96	94.22 ± 8.83
铝 Al	95.44 ± 7.18	96.86 ± 10.79	94.19 ± 9.42
砷 As	95.66 ± 10.50	94.03 ± 9.54	92.46 ± 5.60
硼 B	94.52 ± 7.54	93.68 ± 5.86	91.93 ± 10.40
钡 Ba	95.39 ± 9.23	97.52 ± 10.69	92.28 ± 12.70
铍 Be	92.40 ± 9.72	100.3 ± 8.85	93.04 ± 16.49
铋 Bi	92.12 ± 11.16	93.97 ± 9.41	96.28 ± 10.91
钙 Ca	96.96 ± 12.17	89.27 ± 19.96	95.34 ± 8.33
镉 Cd	94.02 ± 9.90	97.69 ± 10.12	97.47 ± 10.07
钴 Co	92.72 ± 10.91	93.80 ± 16.51	93.67 ± 4.62
铬 Cr	96.36 ± 7.33	95.58 ± 10.28	95.66 ± 10.34
铜 Cu	91.61 ± 7.70	94.84 ± 12.29	95.33 ± 13.11
铁 Fe	96.70 ± 6.31	95.08 ± 16.81	93.77 ± 14.17
钾 K	95.29 ± 12.83	90.98 ± 9.23	100.3 ± 7.33
锂 Li	95.51 ± 16.89	98.02 ± 16.84	92.04 ± 9.28
镁 Mg	97.54 ± 14.95	94.01 ± 3.43	98.43 ± 5.34
锰 Mn	94.08 ± 12.60	94.57 ± 6.90	95.73 ± 7.28
钼 Mo	92.52 ± 14.61	96.59 ± 14.02	99.67 ± 12.80
钠 Na	95.42 ± 11.79	96.54 ± 9.20	94.37 ± 9.02
镍 Ni	91.55 ± 4.30	96.85 ± 22.91	94.79 ± 11.96
磷 P	94.47 ± 18.47	93.52 ± 7.39	95.24 ± 14.93
铅 Pb	94.84 ± 6.61	93.62 ± 9.11	94.22 ± 15.04
硫 S	96.81 ± 8.87	92.52 ± 10.18	96.48 ± 8.73
锑 Sb	96.60 ± 19.50	92.21 ± 11.67	92.67 ± 8.17
硒 Se	95.17 ± 8.02	92.49 ± 10.14	90.93 ± 12.34
硅 Si	93.70 ± 11.40	91.69 ± 11.20	92.41 ± 7.40
锡 Sn	90.53 ± 18.61	92.14 ± 18.57	99.31 ± 13.93
锶 Sr	98.29 ± 9.70	94.23 ± 9.92	97.44 ± 5.60
钛 Ti	93.76 ± 12.87	92.28 ± 10.75	91.64 ± 9.66
钒 V	93.94 ± 10.62	93.37 ± 6.85	94.91 ± 18.07
钨 W	92.47 ± 10.89	92.23 ± 9.04	94.96 ± 11.02
锌 Zn	94.16 ± 10.48	98.06 ± 7.77	92.71 ± 10.39
锆 Zr	96.52 ± 9.56	94.34 ± 17.18	95.55 ± 11.36

附表 C.3 方法的准确度汇总（废水）

元素	加标回收率最终值 (%)		
	溶解态	电热板消解	微波消解
银	95.70 ± 7.52	98.49 ± 14.98	92.54 ± 10.15
铝 Al	95.01 ± 9.95	96.66 ± 20.99	90.97 ± 10.67
砷 As	98.78 ± 12.38	93.47 ± 10.31	91.99 ± 8.53
硼 B	99.10 ± 11.58	96.79 ± 5.41	98.79 ± 10.07
钡 Ba	96.94 ± 14.23	96.29 ± 11.08	95.14 ± 13.12
铍 Be	91.79 ± 16.33	88.83 ± 12.18	92.52 ± 12.38
铋 Bi	94.86 ± 4.68	95.90 ± 14.07	90.20 ± 7.61
钙 Ca	97.91 ± 10.62	92.71 ± 7.57	93.04 ± 8.28
镉 Cd	95.92 ± 10.89	99.52 ± 10.08	92.33 ± 10.47
钴 Co	94.85 ± 8.52	95.18 ± 12.16	94.57 ± 16.60
铬 Cr	95.83 ± 9.81	93.76 ± 7.35	101.6 ± 7.77
铜 Cu	94.91 ± 18.94	94.78 ± 12.87	96.52 ± 10.09
铁 Fe	97.54 ± 17.48	92.56 ± 9.19	94.87 ± 10.86
钾 K	95.18 ± 11.49	96.42 ± 14.18	87.38 ± 15.08
锂 Li	95.50 ± 15.96	97.73 ± 10.07	93.48 ± 13.30
镁 Mg	96.14 ± 8.35	97.47 ± 11.56	95.27 ± 5.78
锰 Mn	95.93 ± 16.56	99.02 ± 14.15	91.89 ± 4.60
钼 Mo	95.98 ± 10.28	93.80 ± 5.57	95.47 ± 4.60
钠 Na	93.11 ± 8.05	94.18 ± 11.32	93.11 ± 12.74
镍 Ni	94.36 ± 18.39	94.61 ± 10.80	93.69 ± 9.31
磷 P	97.16 ± 8.00	93.96 ± 9.42	97.38 ± 11.77
铅 Pb	93.82 ± 11.74	95.89 ± 10.32	93.64 ± 13.27
硫 S	90.62 ± 22.57	92.91 ± 16.50	93.12 ± 9.56
锑 Sb	95.08 ± 8.04	96.21 ± 14.33	95.48 ± 12.45
硒 Se	99.51 ± 10.02	91.04 ± 7.84	93.04 ± 14.06
硅 Si	95.22 ± 11.70	92.99 ± 9.90	96.80 ± 8.32
锡 Sn	96.45 ± 10.72	95.02 ± 7.60	97.28 ± 5.56
锶 Sr	97.96 ± 10.57	90.36 ± 12.28	94.69 ± 14.13
钛 Ti	94.04 ± 9.22	93.71 ± 10.70	95.15 ± 15.93
钒 V	92.94 ± 12.94	95.75 ± 14.60	89.50 ± 12.26
钨 W	95.22 ± 12.94	92.19 ± 9.22	92.89 ± 9.73
锌 Zn	98.40 ± 11.61	92.87 ± 11.92	95.64 ± 9.30
锆 Zr	93.92 ± 15.56	94.96 ± 14.27	94.11 ± 9.03