

T/ZTCA

中关村检验检测认证产业技术联盟团体标准

T/ZTCA 002—2019

水泥窑协同处置固体废物原料中镉、铅等 14 种金属元素的测定-电感耦合等离子体 发射光谱法

Determination of 14 metal elements (cadmium, lead, etc.) in cement raw
materials—Inductively coupled plasma optical emission spectrometry
(征求意见稿)

中关村检验检测认证产业技术联盟

发布

前 言

本标准按照 GB/T 1.1-2009 给出的规则起草。
本标准由中关村检验检测认证产业联盟提出并归口。
本标准主要起草单位：
本标准主要起草人：

水泥窑协同处置固体废物原料中镉、铅等 14 种重金属元素的测定- 电感耦合等离子体发射光谱法

1 范围

本标准规定了测定水泥原料中生料、混合材以及常规固体废物中 14 种金属元素的电感耦合等离子体发射光谱法，此类样品均为固态。

本标准适用水泥生料、混合材以及常规固体废物中铍（Be）、镉（Cd）、钴（Co）、铬（Cr）、铜（Cu）、锰（Mn）、钼（Mo）、镍（Ni）、铅（Pb）、锑（Sb）、锡（Sn）、铊（Tl）、钒（V）、锌（Zn）等 14 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。

水泥原料中生料、混合材以及常规固体废物样品量为 0.2g，消解后定容体积为 50.0ml 时，14 种金属元素的方法检出限和测定下限见下表。

表 1 方法检出限和测定下限 单位：mg/kg

元素	铍	镉	钴	铬	铜	锰	钼	镍	铅	锑	锡	铊	钒	锌
方法检出限	0.08	0.1	0.5	0.5	0.4	1.2	0.8	0.4	1.4	0.5	0.6	0.4	1.6	3.8
测定下限	0.32	0.4	2.0	2.0	1.6	4.8	3.2	1.6	5.6	2.0	2.4	1.6	6.4	15.2

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 2007.1-87 散装矿产品取样、制样通则 手工取样方法

GB 2007.2-87 散装矿产品取样、制样通则 手工制样方法

GB 3723-83 工业用化学产品采样安全通则

GB/T 6682 分析实验室用水规格和试验方法

GB/T 8170 数值修约规则与极限数值的表示和判定

3 原理

水泥原料中生料、混合材以及常规性固体废物经酸消解后，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。

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

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，然后进行仍共扣除或计算机自动扣除。一般情况下，当所测元素含量浓度较低时，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波长及相关干扰元素见附录 C。注意不同样品的波长选择会有区别。

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的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。标注加入法见附录 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：ρ(H₂SO₄)=1.84g/ml，优级纯。

5.2 浓硝酸：ρ(HNO₃)=1.42g/ml，优级纯。

5.3 浓盐酸：ρ(HCl)=1.19g/ml，优级纯。

5.4 氢氟酸：ρ(HF)=1.49g/ml，优级纯。

5.5 高氯酸：ρ(HClO₄)=1.76g/ml，优级纯。

5.6 过氧化氢：φ(H₂O₂)=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：ρ=100mg/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 100 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 多元素标准使用液

分别移取单元素标准贮备液稀释配制。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 2。

表 2 多元素混合标准溶液分组情况表

分组	元素
1	Be、V、Sb
2	Co、Cr、Cu、Ni、Pb、Zn

3	Cd、Tl
4	Mn、Mo、Sn

5.13 氩气：纯度不低于 99.99%。

6 仪器和设备

- 6.1 电感耦合等离子发射光谱仪
- 6.2 微波消解仪：具有程序升温功能，功率在 1200W 以上。
- 6.3 温控电热板：控制精度±2.5℃。
- 6.4 分析天平：精度±0.0001g。
- 6.5 聚四氟乙烯坩埚：50ml，100ml。
- 6.6 尼龙筛：孔径 0.15mm(100 目)。
- 6.7 玛瑙研钵或球磨机。
- 6.8 一般实验室常用仪器和设备。

7 样品

7.1 样品采集和保存

样品一般由水泥厂研磨后提供，根据 GB2007.1-87 取样，根据 GB2007.2-87 制样，由纸质样品袋常温保存。

7.2 样品的制备

对于水泥生料、混合材样品，进行过筛；对于半固态样品在实验室进行风干、粗磨、细磨至过尼龙筛（6.6）。

7.3 试样的制备

微波消解法

对于固态或可干化的半固态样品，称取 0.1g~0.5g（m，精确至 0.0001g）过筛样品（7.2）置于微波消解罐中，用少量水润湿后加入 6ml 浓硝酸（5.2）、2ml 浓盐酸（5.3）、2ml 氢氟酸（5.4）及 1ml 过氧化氢（5.6），按照表 3 的升温程序进行消解。微波消解后的样品需冷却至室温后取出，用少量实验用水将微波消解罐中全部内容物转移至 50ml 聚四氟乙烯坩埚（6.5）中，加入 2ml 高氯酸（5.5），置于电热板加热至 160℃~190℃，驱赶至白烟冒尽，且内容物呈粘稠状。取下坩埚稍冷，加入 2ml 硝酸溶液（5.8），温热溶解残渣，冷却后转移至 50ml 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 50ml 容量瓶中，用硝酸溶液（5.8）定容至标线，混匀，待测。

表 3 微波消解参考升温程序

升温时间（min）	消解温度（℃）	保持时间（min）
5	室温~120	3
3	120~160	3
3	160~190	20

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

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

7.4 空白试样的制备

不加样品，按与试样制备相同的操作步骤(7.3)进行空白试样的制备。

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

RF 功率 (kW)	雾化器压力 (psi)	载气流速 (L/min)	冷却气流速 (L/min)
1.20	5.6	12.0	1.00

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，用1%硝酸溶液配制系列标准曲线，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进行测量，以目标元素系列质量浓度为横坐标，发射强度比率为纵坐标，建立目标元素的标准曲线。

表5 标准系列溶液参考浓度 单位：μg/L

元素	浓度1	浓度2	浓度3	浓度4	浓度5	浓度6
铍(Be)、镉(Cd)、 铊(Tl)、钼(Mo)、 锑(Sb)、锡(Sn)	0	10	20	50	80	100
钴(Co)、铬(Cr)、 铜(Cu)、锰(Mn)、镍 (Ni)、铅(Pb)、 钒(V)、锌(Zn)	0	50	100	300	500	1000

8.3 测定

8.3.1 试样的测定

进样品前，用1%硝酸溶液冲洗系统知道空白强度值将至最低，待分析信号稳定后，分析试样。在试样测试过程中，若待测元素浓度超出标准曲线的浓度范围，试样需进行稀释后重新测定。

8.3.2 空白样品的测定

按照与测试试样相同的操作步骤测定空白样品。

9 结果计算与表示

试样中金属元素的含量C (mg/kg)按下述公式计算：

$$C = \frac{(c - c_{\text{空白}}) \times f \times V}{m} \times 10^{-3}$$

式中：C—试样中金属元素的含量，mg/kg；

c —由标准曲线直接测得试样中金属元素的浓度，μg/L；

c 空白—由标准曲线直接测得空白样品中金属元素的浓度， $\mu\text{g/L}$ ；

f 一试样稀释倍数；

V—消解后试样的定容体积，ml；

m—试样的称取量，g；

10 测定结果表示

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。

11 精密度和准确度

11.1 精密度

分别选取水泥原料砂页岩，水泥混合材煤矸石，水泥窑协同处置一般固废污泥进行 14 种金属元素的 6 次平行性测定，铍 (Be) 相对标准偏差为 0.7%~11.2%，重复限性范围为：0.98mg/kg~3.19mg/kg；镉 (Cd) 相对标准偏差为 1.1%~3.1%，重复限性范围为：2.38mg/kg~5.92mg/kg；钴 (Co) 相对标准偏差为 0.4%~14.4%，重复限性范围为：11.68mg/kg~22.70mg/kg；铬 (Cr) 相对标准偏差为 0.5%~10.7%，重复限性范围为：93.70mg/kg~122.20mg/kg；铜 (Cu) 相对标准偏差为 0.7%~15.0%，重复限性范围为：31.62mg/kg~61.61mg/kg；锰 (Mn) 相对标准偏差为 2.9%~20.5%，重复限性范围为：305.99mg/kg~826.53mg/kg；钼 (Mo) 相对标准偏差为 2.8%~9.7%，重复限性范围为：0.09mg/kg~2.87mg/kg；镍 (Ni) 相对标准偏差为 0.1%~10.1%，重复限性范围为：32.79mg/kg~46.23mg/kg；铅 (Pb) 相对标准偏差为 0.3%~13.9%，重复限性范围为：101.28mg/kg~226.63mg/kg；锑 (Sb) 相对标准偏差为 1.8%~20.1%，重复限性范围为：2.90mg/kg~16.92mg/kg；锡 (Sn) 相对标准偏差为 0.6%~14.8%，重复限性范围为：2.59mg/kg~5.09mg/kg；铊 (Tl) 相对标准偏差为 1.8%~20.1%，重复限性范围为：0.18mg/kg~2.31mg/kg；钒 (V) 相对标准偏差为 1.1%~18.8%，重复限性范围为：46.98mg/kg~140.30mg/kg；锌 (Zn) 相对标准偏差为 1.2%~7.7%，重复限性范围为：82.25mg/kg~362.46mg/kg。

11.2 准确度

分别选取水泥原料砂页岩，水泥混合材煤矸石，水泥窑协同处置一般固废污泥进行 14 种金属元素的加标回收实验，砂页岩，水泥混合材煤矸石，水泥窑协同处置一般固废污泥加标回收浓度均为 10 $\mu\text{g/L}$ ，50 $\mu\text{g/L}$ ，100 $\mu\text{g/L}$ ，500 $\mu\text{g/L}$ ，1000 $\mu\text{g/L}$ ，对应 14 种金属元素的加标回收率范围为：71.2%~124%。

精密度和准确度结果统计见附录 A 和附录 B。

12 质量保证和质量控制

12.1 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。

12.2 校准

每批样品分析均需绘制标准曲线，校准曲线的相关系数应大于或等于 0.999。

每分析 20 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 $\leq 20\%$ ，否则应重新绘制标准曲线。

12.3 精密度、准确度控制

12.3.1 平行双样测定

每 20 个样品做 1 个平行双样，样品数量少于 20 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标准偏差应小于 40%。

12.3.2 准确度控制

对实际样品进行全量测定时每 20 个样品做一个样品加标，以加标控制准确度，其加标回收率范围在 70%~125%之间。

13 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。

14 注意事项

14.1 实验中使用的消解罐，定量容器均需用硝酸溶液浸泡 12h 以上，用自来水和实验用水依次冲洗干净，置于干净的环境中晒干。

14.2 仪器点火后，应预热 20min 以上，使仪器达到稳定。

14.3 含量较低的元素，可适当增加样品称取量或减少定容体积测定。

附 录 A

（资料性附录）

方法的精密度

附表 A. 1、A. 2、A. 3 分别为水泥原料砂页岩，水泥混合材煤矸石，水泥窑协同处置一般固废污泥的精密度数据汇总表。

表 A. 1 砂页岩精密度

序号	元素	总均值 (mg/kg)	相对标准偏差 (%)	重复性限 r (mg/kg)	再现性限 R (mg/kg)
1	Be	3.18	0.7	3.16	3.19
2	Cd	3.62	3.1	3.43	3.29
3	Co	21.32	0.4	22.57	22.70
4	Cr	103.11	0.5	94.30	93.70
5	Cu	42.8	3.5	41.04	43.10
6	Mn	800.12	2.9	826.53	793.31
7	Mo	0.08	8.5	0.08	0.08
8	Ni	45.82	0.1	46.22	46.23
9	Pb	175.20	4.4	173.39	162.98
10	Sb	3.07	20.1	2.90	3.56
11	Sn	4.63	13.3	5.09	4.22
12	Tl	1.93	1.1	1.94	1.91
13	V	126.86	1.5	125.80	126.66
14	Zn	100.36	2.4	98.38	101.75

表 A.2 煤矸石精密度

序号	元素	总均值 (mg/kg)	相对标准偏差 (%)	重复性限 r (mg/kg)	再现性限 R (mg/kg)
1	Be	2.79	1.9	2.77	2.69
2	Cd	2.45	2.8	2.38	2.48
3	Co	17.22	14.2	15.01	18.36
4	Cr	113.58	10.7	104.99	122.20
5	Cu	36.42	15.0	31.62	39.12
6	Mn	313.25	6.2	305.99	333.92
7	Mo	0.62	9.7	0.58	0.67
8	Ni	41.63	10.1	37.53	43.32
9	Pb	109.38	13.9	101.28	123.41
10	Sb	15.66	2.3	16.92	16.56
11	Sn	3.33	14.8	3.20	2.68
12	Tl	2.26	18.6	2.31	1.78
13	V	130.22	18.8	140.30	136.43
14	Zn	96.32	7.7	82.25	89.67

表 A. 3 污泥精密度

序号	元素	总均值 (mg/kg)	相对标准偏差 (%)	重复性限 r (mg/kg)	再现性限 R (mg/kg)
1	Be	1.02	11.2	0.98	1.14
2	Cd	5.90	1.1	5.83	5.92
3	Co	14.11	14.4	14.32	12.68
4	Cr	108.33	1.8	107.91	105.24
5	Cu	61.10	0.7	61.61	61.00
6	Mn	622.38	20.5	801.06	638.22
7	Mo	2.88	2.8	2.87	2.77
8	Ni	34.22	1.0	33.26	32.88
9	Pb	225.82	0.3	225.61	226.33
10	Sb	12.93	1.8	13.10	12.88
11	Sn	3.66	0.6	3.64	3.67
12	Tl	2.03	20.1	2.08	1.66
13	V	46.28	1.1	46.98	47.29
14	Zn	363.58	1.2	356.28	362.37

附录B

（资料性附录）

方法的准确度

附表 B.1、B.2、B.3 分别为水泥原料砂页岩，水泥混合材煤矸石，水泥窑协同处置一般固废污泥的准确度数据汇总表。

表 B.1 砂页岩准确度

序号	元素	质量浓度 (mg/L)	加标量 (mg/L)	加标回收率范围 (%)	加标回收率最终值 (%)
1	Be	0.013	0.01	80.2~92.2	89.9
2	Cd	0.014	0.01	81.7~92.3	89.7
3	Co	0.091	0.10	89.2~90.5	90.1
4	Cr	0.381	0.50	75.3~86.2	78.2
5	Cu	0.170	0.10	93.2~110	110
6	Mn	3.310	1.00	70.9~92.7	72.4
7	Mo	—	0.10	96.2~107	105
8	Ni	0.193	0.10	88.8~92.1	91.4
9	Pb	0.701	1.00	91.1~103	98.1
10	Sb	0.008	0.01	109~125	124
11	Sn	0.006	0.01	70.6~79.6	72.8
12	Tl	0.001	0.01	71.5~77.3	76.4
13	V	0.510	0.50	94.7~110	108
14	Zn	0.423	0.50	88.9~107	100

注：“—”表示未检出。

表 B.2 煤矸石准确度

序号	元素	质量浓度 (mg/L)	加标量 (mg/L)	加标回收率范围 (%)	加标回收率最终值 (%)
1	Be	0.011	0.01	97.3~108	107
2	Cd	0.010	0.01	91.8~103	96.8
3	Co	0.091	0.05	87.3~95.2	93.4
4	Cr	0.452	0.50	83.9~108	101
5	Cu	0.139	0.10	91.7~99.1	98.4
6	Mn	1.312	1.00	92.6~103	98.3
7	Mo	0.010	0.01	78.3~110	106
8	Ni	0.162	0.10	71.2~88.3	73.2
9	Pb	0.453	0.50	96.7~102	98.8
10	Sb	0.051	0.05	70.9~86.1	71.2
11	Sn	0.003	0.01	87.9~99.2	96.1
12	Tl	0.002	0.01	81.3~89.9	85.8
13	V	0.545	0.50	90.6~112	104
14	Zn	0.381	0.50	87.8~93.4	92.4

表 B.3 污泥准确度

序号	元素	质量浓度 (mg/L)	加标量 (mg/L)	加标回收率范围 (%)	加标回收率最终值 (%)
1	Be	0.004	0.01	77.8~86.6	84.7
2	Cd	0.023	0.01	80.9~86.5	81.7
3	Co	0.056	0.05	71.6~77.9	73.3
4	Cr	0.428	0.50	80.9~90.8	84.2
5	Cu	0.243	0.50	91.9~100	96.9
6	Mn	2.112	1.00	72.0~76.6	73.2
7	Mo	0.009	0.01	90.1~93.6	92.7
8	Ni	0.133	0.10	75.5~79.4	77.1
9	Pb	0.903	1.00	82.9~96.8	88.8
10	Sb	0.043	0.05	95.4~99.7	97.3
11	Sn	0.003	0.01	89.9~93.8	92.5
12	Tl	—	0.01	72.2~75.3	72.6
13	V	0.188	0.50	91.1~101	95.3
14	Zn	1.467	1.00	89.7~103	90.3

注：“—”表示未检出。

附录 C

（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 C 列出本方法推荐的的波长及其对应波长下的谱线干扰。可根据实际样品进行波长选择。

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
铍 Be	313.042	钛, 钒, 硒, 铈	镍 Ni	231.604	铁, 钴
镉 Cd	226.502	铁, 镍, 钛, 铈, 钾, 钴	铅 Pb	283.305	铁, 铝, 钛, 钴, 铈, 锡, 铋
钴 Co	230.786	铁, 镍	锑 Sb	206.834	铝, 铬, 铁, 钛, 钒, 钼
铬 Cr	267.716	锰, 钒, 镁	锡 Sn	189.925	钛, 铬, 铁
铜 Cu	327.395	铁, 铝, 钛, 钼	铊 Tl	190.794	钼, 钒
锰 Mn	257.610	铁, 镁, 铝, 铈	钒 V	292.401	铁, 钼, 钛, 铬, 铈
钼 Mo	202.032	铬, 锰, 钒	锌 Zn	202.548	钴, 镁