

电感耦合等离子体发射光谱法测定固废质控样中的 11 种元素含量

1 前言

固体废物如果不经正确处置后排入环境中，其中一些有毒成份如金属元素就会污染河流、湖泊或海洋或者进入土壤，使得这些水体和土壤受到污染。由于固废中的金属元素具有不能被生物降解的特性，一旦金属元素进入水体和土壤，往往难以清除，并且会通过食物链在生物体内富集，最后进入人体，严重危害人民的身体健康。因此，要推进固体废物安全处理处置，实现固体废物的科学管理和无害化处置，科学准确地监测固体废物中的金属元素，对于保护环境具有重要的意义。

针对各类固体废物，国家发布了 131 条标准，分别规定了固废的管理、控制标准、金属元素及各类致癌物的测定方法。现行的标准中，测定固体废物中金属元素的方法有电感耦合等离子体发射光谱法（ICP-OES）、火焰原子吸收光谱法、石墨炉原子吸收光谱法、X 射线荧光光谱法、原子荧光光谱法。其中利用 ICP-OES 测定固体废物中金属元素的标准有 1 项，是《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》（HJ 781-2016）。

本文采用 EXPEC 6500D 型 ICP-OES 对固体废物质控样 RMH-G001 中的钡、铜、锰、铅、锶、镉、钴、铬、镍、铈、锌 11 种元素含量进行测试，标准样品的测试含量均满足质控样的不确定度要求，测试数据具有较好的平行性和准确性，可以作为固体废物中多元素的分析方法。

关键词：ICP-OES；固废；环境

2 实验部分

2.1 仪器

表 1 电感耦合等离子体发射光谱仪及超级微波消解仪

ICP-OES 仪器	超级微波化学工作站
型号：EXPEC 6500D 型 ICP-OES	型号：EXPEC 790S 超级微波
配置：耐氢氟酸进样系统	配置：18 位 TFM 消解管



表 2 电感耦合等离子发射光谱仪检测参数

仪器参数	设定值
RF 功率 (W)	1150
雾化气流量 (L/min)	0.60
辅助气流量 (L/min)	1.00
冷却气流量 (L/min)	12.0
冲洗/分析泵速 (rpm)	50
分析时间 (s)	智能积分
观测方式	轴向

2.2 试剂及标准品

试剂：优级纯硝酸、优级纯盐酸、优级纯氢氟酸、优级纯高氯酸、优级纯双氧水；

纯水：18.25 MΩ·cm 去离子水；

标准溶液：Ba、Cd、Co、Cr、Cu、Mn、Ni、Pb、Sb、Sr、Zn 单元素标准溶液，1000 μg/mL（国家有色金属研究院）。

2.3 样品前处理

取固体样品 0.25g（精确至 0.0001g）置于超级微波消解管中，加入 5 mL 逆王水、0.5 mL 氢氟酸，按照设置好的消解程序进行消解。冷却后将样品转移至 25 mL 容量瓶中，用适量超纯水冲洗消解管，并将冲洗液一并转入容量瓶中，用超纯水定容。

表 3 超级微波升温程序

序号	升温时间/min	消解温度/°C	保持时间/min
1	8.0	120	3.0
2	8.0	200	3.0
3	8.0	260	40.0

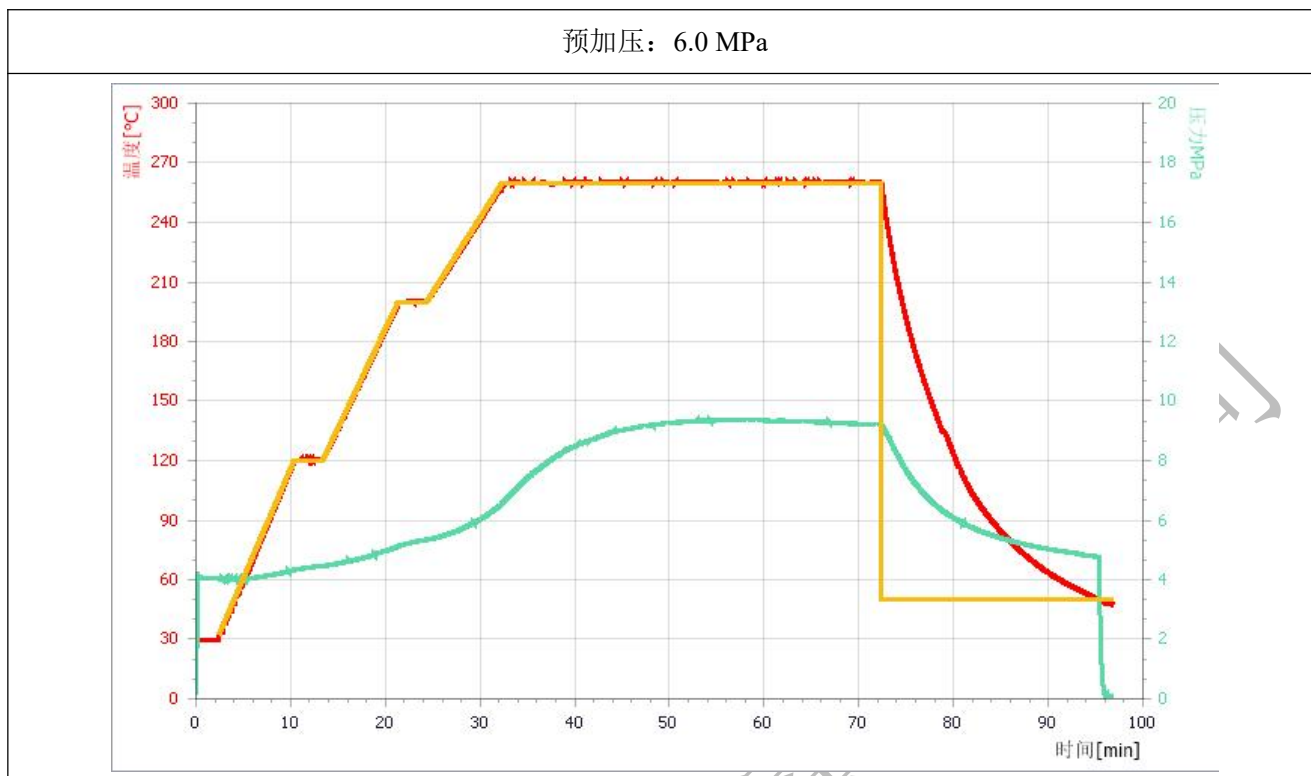


图 1 超级微波升温曲线

2.4 标准曲线

用精密移液器分别精密量取各元素标准溶液配制的混标稀释得到的标准溶液浓度梯度见下表 4。

表 4 标准溶液浓度梯度

待测元素	浓度梯度(μg/mL)
Ba、Cu、Mn、Pb、Sr、	0.00/0.100/0.250/1.00/2.50/5.00/10.0
Cd、Co、Cr、Ni、Sb、Zn	0.00/0.020/0.050/0.200/0.500/1.00/2.00

3 结果和讨论

3.1 标准曲线与检出限

各元素分析谱线见下表 5，在表 4 浓度范围内，所有待测元素线性相关系数值均大于 0.9999。以空白试样连续分析 11 次所得测定值的 3 倍标准偏差所对应的样品浓度作为仪器检出限，各元素检出限见表 5。

表 5 测定元素分析谱线、线性相关系数及检出限

待测元素	分析谱线 (nm)	线性相关系数 (r)	方法检出限 (mg/kg)
Ba	230.424	0.99991	0.007

Cd	228.802	0.99998	0.056
Co	228.616	0.99999	0.103
Cr	267.716	0.99996	0.058
Cu	324.754	0.99999	0.087
Mn	257.610	0.99999	0.007
Ni	341.476	0.99999	0.083
Pb	220.353	1.00000	0.610
Sb	217.581	0.99999	0.197
Sr	346.446	0.99996	0.007
Zn	202.548	0.99998	0.043

3.2 精密度测试

对 7 个平行样分别测试，其结果精密度 RSD% 在 0.577% ~ 2.12% 之间，证明平行样之间平行性较好，可以用于实际样品分析。

表 6 固废质控样 RMH-G001 精密度测试结果(单位: mg/kg)

测试元素	样品 1	样品 2	样品 3	样品 4	样品 5	样品 6	样品 7	平均值	RSD%
Ba	169	169	170	169	171	170	168	169	0.577
Cd	10	10.4	10	10.1	10.3	10.2	9.9	10.1	1.78
Co	40.8	42.1	41.3	41.4	41.5	41.8	42.0	41.6	1.08
Cr	91.2	94.4	92.6	92.7	92.4	92.0	91.5	92.4	1.13
Cu	177	183	177	179	180	181	178	179	1.24
Mn	381	391	383	385	387	390	386	386	0.927
Ni	56.7	58.8	56.9	57.5	58.0	57.1	56.8	57.4	1.33
Pb	128	132	131	130	129	127	129	129	1.33
Sb	84.4	86.9	84.9	85.4	86.0	86.4	85.1	85.6	1.03
Sr	111	105	109	108	110	112	108	109	2.12
Zn	171	174	169	171	170	172	169	171	1.04

3.3 准确度测试

利用上述方法对固废质控样 RMH-G001 进行测试，测试结果见下表 7。结合测定数据与质控样证书要求，每个样品各元素测定值均在质控样的真值范围内，证明该数据准确可靠。

表 7 固废质控样 RMH-G001 标准物质测试结果（单位：mg/kg）

元素	认定值	不确定度	测定值
Ba	157	15	169
Cd	10.5	1.2	10.1
Co	41.7	4.0	41.4
Cr	99.1	9.5	92.7
Cu	191	18	179
Mn	385	37	385
Ni	60.7	5.8	57.5
Pb	133	12	130
Sb	91.1	9.5	85.4
Sr	101	9.6	108
Zn	175	17	171

针对样品的实际上机浓度对样品中各元素进行加标测试，每个元素按照其元素含量选择合适的浓度进行加标，测试结果如下表 8 所示，样品中各元素加标回收率在 95.0~106%之间，表明实际样品加标测试具有较好的加标回收率。

表 8 样品加标回收率测试结果（单位：mg/kg）

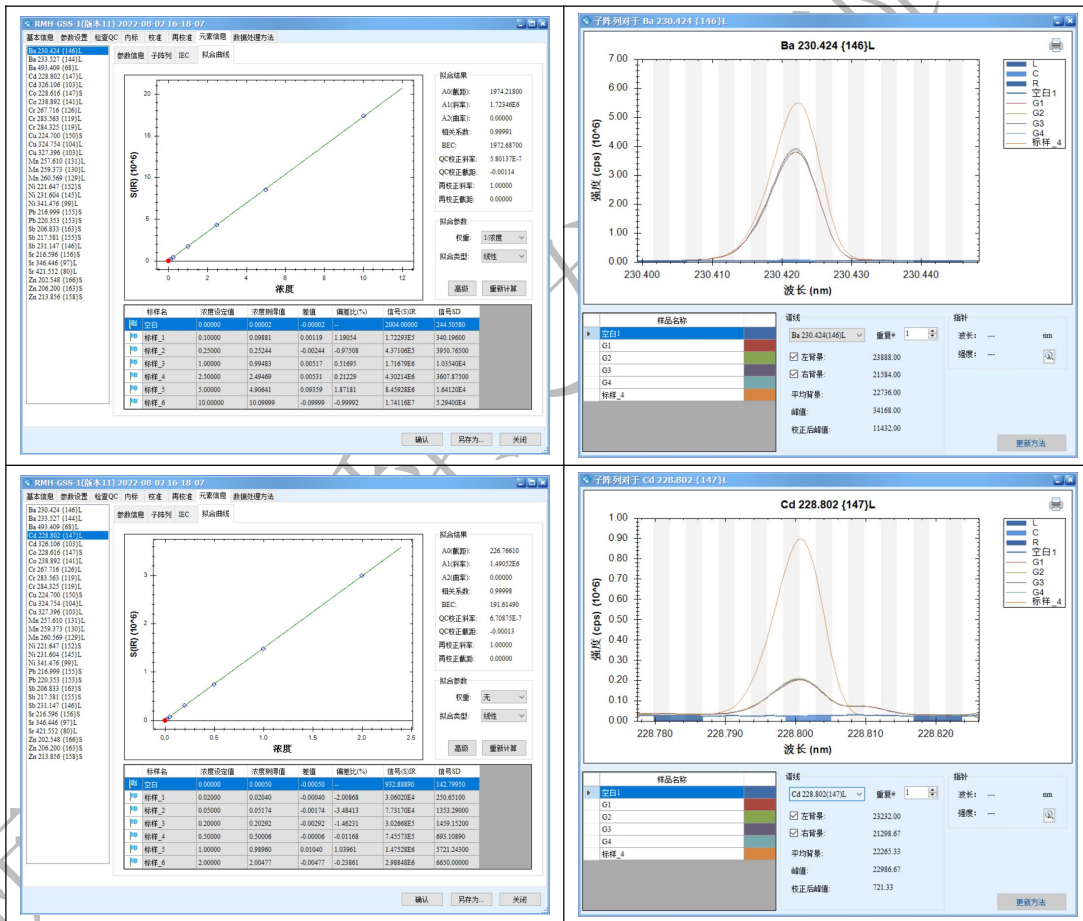
测试元素	测定浓度	加标量	加标后浓度	加标回收率（%）
Ba	169	100	265	96.0
Cd	10.1	10.0	19.7	96.0
Co	41.4	50.0	94.4	106
Cr	92.7	100	193	100
Cu	179	100	278	99.0
Mn	385	500	905	104
Ni	57.5	50.0	106	97.0
Pb	130	100	225	95.0
Sb	85.4	100	188	103
Sr	108	100	203	95.0
Zn	171	100	276	105

4 结论

本实验采用超级微波消解固废质控样，以 EXPEC 6500D 型 ICP-OES 测定固废中 Ba、Cd、Co、Cr、Cu、Mn、Ni、Pb、Sb、Sr、Zn 11 种元素含量，各元素测定值均在真值范围内，所建立标准曲线的线性相关系数均大于 0.9999，精密度测试 RSD% 在 0.577%~2.12% 范围内，加标回收率在 95.0~106% 之间；以上一系列方法学验证实验表明本文所开发的方法有效可行，该方法可以应用于固废中钡、镉、钴、铬、铜、锰、镍、铅、铈、锶、锌 11 种元素含量测试，并具有良好的稳定性和准确性。

5 附录

5.1 部分标准曲线及子阵列



The image displays four panels of the EXPEC software interface, each showing a different element's calibration and spectral analysis. Each panel consists of a calibration curve on the left, a table of sample data in the middle, and a spectral plot on the right.

Panel 1: Co 228.616 (147)S

校准曲线 (Calibration Curve): Shows a linear relationship between concentration (浓度) and signal (SIPY (cps)).

样品名	浓度标准值	浓度测量值	偏差	偏差比(%)	信号ID	信号ID
空白	0.00000	0.00111	0.00111	0.275560	7128173	
样_1	0.02000	0.01891	0.00109	5.44027	2.92370E4	28.02430
样_2	0.05000	0.04876	0.00124	0.48800	7.45380E4	348.09070
样_3	0.20000	0.20263	-0.00263	-1.31714	2.98942E5	458.22730
样_4	0.50000	0.50681	-0.00681	-0.22009	7.38970E5	1489.22000
样_5	1.00000	0.99919	0.00081	0.08066	1.46831E6	4893.83300

谱图 (Spectrum): Shows the intensity (强度 (cps)) versus wavelength (波长 (nm)) for Co 228.616 (147)S. The peak is centered around 228.616 nm.

Panel 2: Cr 267.716 (126)L

校准曲线 (Calibration Curve): Shows a linear relationship between concentration (浓度) and signal (SIPY (cps)).

样品名	浓度标准值	浓度测量值	偏差	偏差比(%)	信号ID	信号ID
空白	0.00000	0.00170	-0.00170	-	706.66670	265.34840
样_1	0.02000	0.02139	-0.00139	-6.96601	3.27348E4	353.32880
样_2	0.05000	0.05219	-0.00219	-4.38002	8.34016E4	723.48180
样_3	0.20000	0.20254	-0.00254	-1.26819	3.10300E5	945.61400
样_4	0.50000	0.49887	0.00113	0.22588	8.19013E5	2332.40900
样_5	1.00000	0.98982	0.01018	1.00706	1.62270E6	4893.38700
样_6	2.00000	2.00638	-0.00638	-0.31921	3.30148E6	8093.42300

谱图 (Spectrum): Shows the intensity (强度 (cps)) versus wavelength (波长 (nm)) for Cr 267.716 (126)L. The peak is centered around 267.716 nm.

Panel 3: Cu 324.754 (104)L

校准曲线 (Calibration Curve): Shows a linear relationship between concentration (浓度) and signal (SIPY (cps)).

样品名	浓度标准值	浓度测量值	偏差	偏差比(%)	信号ID	信号ID
空白	0.00000	0.00158	-0.00158	-	2.92370E4	28.02430
样_1	0.02500	0.02590	-0.00089	-3.57709	6.78821E5	4645.24100
样_2	0.10000	0.10476	-0.00476	-4.77550	2.62471E6	14214.080E4
样_4	2.50000	2.48824	0.01176	1.27046	6.16650E6	1.80310E4
样_5	5.00000	4.98485	0.01515	0.30687	1.28448E7	2.81610E4
样_6	10.00000	10.01969	-0.01969	-0.19689	2.57848E7	9.39740E4

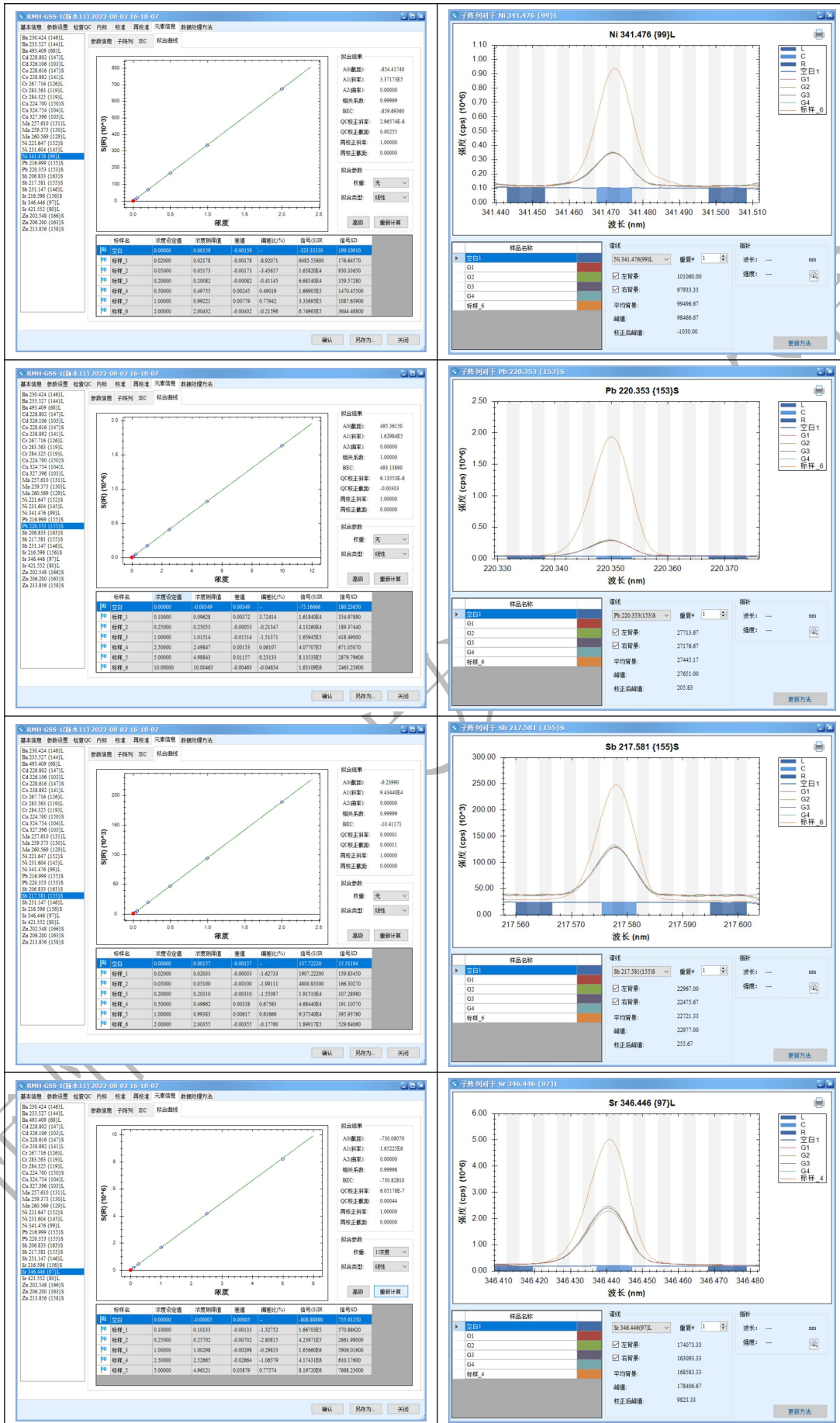
谱图 (Spectrum): Shows the intensity (强度 (cps)) versus wavelength (波长 (nm)) for Cu 324.754 (104)L. The peak is centered around 324.754 nm.

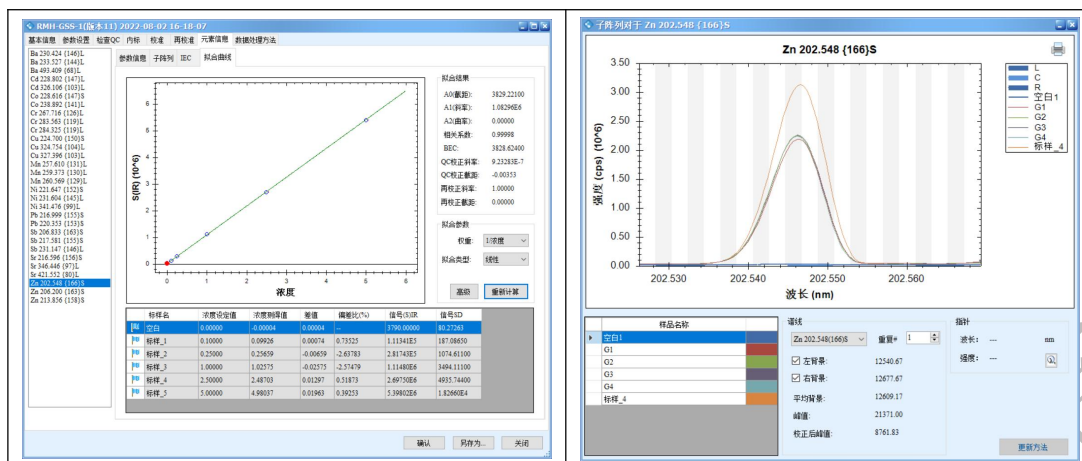
Panel 4: Mn 257.610 (131)L

校准曲线 (Calibration Curve): Shows a linear relationship between concentration (浓度) and signal (SIPY (cps)).

样品名	浓度标准值	浓度测量值	偏差	偏差比(%)	信号ID	信号ID
空白	0.00000	0.00337	-0.00337	-	3319.59000	93.75460
样_1	0.10000	0.09642	0.00358	3.57808	9.48208E3	3146.73800
样_2	0.25000	0.24441	0.00559	1.43688	2.41548E4	1.34310E4
样_3	1.00000	1.00287	-0.00287	-0.28656	9.71488E4	2.93900E4
样_4	2.50000	2.51656	-0.01656	-0.66223	2.40321E5	1.51470E4
样_5	5.00000	4.99332	0.00668	0.13359	4.82012E5	4.85170E4

谱图 (Spectrum): Shows the intensity (强度 (cps)) versus wavelength (波长 (nm)) for Mn 257.610 (131)L. The peak is centered around 257.610 nm.





5.2 设备与耗材方案

一、EXPEC 6500D 标准进样系统配置详情

配置与耗材		
配件类型	名称	规格
雾化器	石英同心雾化器组件	2.0mL/min
雾化室	石英旋流雾化室	
接口	垂直型雾化室连接管	
炬管	垂直型炬管	
中心管	石英中心管	2.0mm
泵管	非扩口标准进样管	内径：1.02mm
	非扩口标准排废管	内径：1.52mm
进样配件	样品管	内径：0.8mm
	泵管连接管	内径：0.75mm

二、EXPEC 790S 型超级微波化学工作站配置详情

配置与耗材		
配件类型	名称	规格
消解管套装	18 位 15ml 消解管套装-TFM (Φ16mm-H110mm)	15 mL
消解管支架	18 位消解管架 (TFM 材质&适配 18×15mL 消解管)	15 mL
内衬桶	消解腔内衬桶-TFM	材质: TFM
辅助设备	多孔微机温控赶酸装置 (36 孔 15 mL 专用)	15 mL

三、试剂及标准品

产品类型	名称	规格
标准品	Ba 标准溶液	1000 μg/mL
	Cd 标准溶液	1000 μg/mL
	Co 标准溶液	1000 μg/mL
	Cr 标准溶液	1000 μg/mL
	Cu 标准溶液	1000 μg/mL
	Mn 标准溶液	1000 μg/mL
	Ni 标准溶液	1000 μg/mL
	Pb 标准溶液	1000 μg/mL
	Sb 标准溶液	1000 μg/mL
	Sr 标准溶液	1000 μg/mL

	Zn 标准溶液	1000 $\mu\text{g}/\text{mL}$
--	---------	------------------------------

杭州谱育科技发展有限公司