**发布**

**中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局**

**中国国家标准化管理委员会**

稀土废渣、废水化学分析方法

第4部分：铜、锌、铅、铬、镉、

钡、钴、锰、镍、钛的测定

电感耦合等离子体原子发射光谱法

Chemical analysis methods for rare earth waste residue and waste water—

Part 4: Determination of copper, zinc, lead, chromium, cadmium, barium, cobalt, manganese, nickel and titanium contents—

Inductively coupled plasma atomic emission spectrometry

（送审稿）

**201X-XX-XX 实施**

**201X-XX-XX发布**

**GB/T XXXX.4—201X**

**中华人民共和国国家标准**

ICS 77.120.99

H 65

前 言

GB/T XXXX《稀土废渣、废水化学分析方法》共分为5个部分：

——第1部分：氟离子的测定 离子选择电极法；

——第2部分：化学需氧量(COD)的测定 重铬酸钾滴定法；

——第3部分：弱放射性的测定；

——第4部分：铜、锌、铅、铬、镉、钡、钴、锰、镍、钛的测定 电感耦合等离子体光谱法；

——第5部分：氨氮量的测定 纳氏试剂光度法。

本部分为第4部分。

本标准是按照GB/T 1.1—2009给出的规则起草的。

本部分由全国稀土标准化技术委员会（SAC/TC229）提出并归口。

本部分负责起草单位：虔东稀土集团股份有限公司、赣州艾科锐检测技术有限公司、包头稀土研究院。

本部分参加起草单位：江西南方稀土高技术股份有限公司、江阴加华新材料资源有限公司、国家钨与稀土产品质量监督检验中心、北京钢研纳克检测技术有限公司、北京有色金属研究总院、广州有色金属研究院

本部分主要起草人：XXX、XXX、XXX、XXX、XXX、XXX

稀土废渣、废水化学分析方法 第4部分：铜、锌、铅、铬、镉、钡、钴、锰、镍、钛的测定 电感耦合等离子体光谱法

1. 范围

本部分规定了稀土废渣浸出液及废水中铜、锌、铅、铬、镉、钡、钴、锰、镍、钛的测定方法。

本部分适用于稀土废渣浸出液及废水中铜、锌、铅、铬、镉、钡、钴、锰、镍、钛的测定。测定范围见表1。

表1

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 元素 | 范围，mg/L | 元素 | 范围，mg/L |
| 铜 | 0.050～150.0 | 钡 | 0.050～150.0 |
| 锌 | 0.050～150.0 | 钴 | 0.050～150.0 |
| 铅 | 0.050～150.0 | 锰 | 0.050～150.0 |
| 铬 | 0.050～150.0 | 镍 | 0.050～150.0 |
| 镉 | 0.050～150.0 | 钛 | 0.050～150.0 |

1. 规范性引用文件

下列文件对于本文件的应用是必不可少的。凡是注日期的引用文件，仅注日期的版本适用于本文件。凡是不注日期的引用文件，其最新版本（包括所有的修改单）适用于本文件。

HJ/T299 固体废物 浸出毒性浸出方法 硫酸硝酸法

1. 方法原理

稀土废渣参照HJ/T299处理，取其浸取液后，统一按水样进行处理。试样采用标准加入法，扣背景，以氩等离子体光源激发，进行光谱测定。

1. 试剂和材料

4.1 硫酸（ρ 1.84 g/mL），优级纯。

4.2 硝酸（ρ 1.42 g/mL），优级纯。

4.3 盐酸（ρ 1.19 g/mL），优级纯。

4.4 硝酸（1+1），优级纯。

4.5 盐酸（1+1），优级纯。

4.6 氢氧化钠溶液（20%），分析纯。

4.7氢氟酸（30%），优级纯。

4.8 浸提剂：将质量比为2:1的硫酸（4.1）和硝酸（4.2）混合液加入纯水（1L水约为2滴混合液）中，将酸度调至pH=3.20±0.05。

4.9铜标准贮存溶液：称取0.2000g金属铜[*w*(Cu)≥99.9%]，置于200mL烧杯，加20mL硝酸（4.4），低温溶解，冷却至室温，溶液移入200mL容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀。此溶液1mL含1mg铜。

4.10锌标准贮存溶液：称取0.2000g金属锌粒[*w*(Zn)≥99.9%]，置于200mL烧杯，加20mL盐酸（4.3），低温溶解，冷却至室温，溶液移入200mL容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀。此溶液1mL含1mg锌。

4.11铅标准贮存溶液：称取0.2000g金属铅[*w*(Pb)≥99.9%]，置于200mL烧杯，加入20mL硝酸（4.4），低温溶解，冷却至室温，溶液移入200mL容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀。此溶液1mL含1mg铅。

4.12 铬标准贮存溶液：称取0.2000g金属铬[*w*(Cr)≥99.9%]，置于200mL烧杯，加20mL盐酸（4.3），低温溶解，冷却至室温，溶液移入200mL容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀。此溶液1mL含1mg铬。

4.13 镉标准贮存溶液：称取0.2000g金属镉[*w*(Cd)≥99.9%）]，置于200mL烧杯，加20mL硝酸（4.4），低温溶解，冷却至室温，溶液移入200mL容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀。此溶液1mL含1mg镉。

4.14 钡标准贮存溶液：称取0.3806g硝酸钡（光谱纯）[*w*(Ba(NO3)2)≥99.9%]，置于200mL烧杯，加10mL硝酸（4.4）溶解，溶液移入200mL容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀。此溶液1mL含1mg钡。

4.15 钴标准贮存溶液：称取0.2000g金属钴[*w*(Co)≥99.9%]，置于200mL烧杯，加20mL硝酸（4.4），低温溶解，冷却至室温，溶液移入200mL容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀。此溶液1mL含1mg钴。

4.16锰标准贮存溶液：称取0.2000g金属锰[*w*(Mn)≥99.9％]，置于200mL烧杯，加20mL硝酸（4.4），低温溶解，冷却至室温，溶液移入200mL容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀。此溶液1mL含1mg锰。

4.17 镍标准贮存溶液：称取0.2000g金属镍粉[*w*(Ni)≥99.9％]，置于200mL烧杯，加20mL硝酸(4.4），低温溶解，冷却至室温，溶液移入200mL容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀。此溶液1mL含1mg镍。

4.18 钛标准贮存溶液：称取0.1669g基准二氧化钛[*w*(TiO2)≥99.9%]，加7mL硝酸（4.2）、1mL氢氟酸（4.7）进行微波消解，冷却至室温，溶液移入100mL容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀。此溶液1mL含1mg钛。

4.19 混合标准溶液A：分别移取标准贮存溶液（4.9~4.18）各5.00mL于100mL容量瓶中，加入10mL硝酸（4.4）以水稀释至刻度，混匀。此溶液1mL含铜、锌、铅、铬、镉、钡、钴、锰、镍、钛各50.00μg。

4.20 混合标准溶液B：移取混合标准溶液A（4.19）10.00mL于100mL容量瓶中，加入10mL硝酸（3.3）以水稀释至刻度，混匀。此溶液1mL含铜、锌、铅、铬、镉、钡、钴、锰、镍、钛各5.00μg。

4.21 混合标准溶液C：移取混合标准溶液B（4.20）10.00mL于100mL容量瓶中，加入10mL硝酸（4.4）以水稀释至刻度，混匀。此溶液1mL含铜、锌、铅、铬、镉、钡、钴、锰、镍、钛各0.50μg。

4.22氩气[φ（Ar）≥99.99％]。

1. 仪器设备

5.1 电感耦合等离子体发射光谱仪，分辨率<0.006nm(200nm处)。

5.2 光源：氩等离子体光源。

5.3 酸度计（精度为±0.05）。

5.4 电动搅拌机。

1. 试样

6.1 稀土废水：实验室样品应在聚乙烯瓶中采集或保存，应尽快分析，实验前将样品混匀或摇匀。如需保存，应加硝酸使水样酸化至pH＜2，2～5℃下可保存7 天。若样品含大量有机物或有浑浊沉淀，应先干过滤后检测。

6.2 稀土废渣：试样105℃烘干后粉碎，颗粒过40目筛。称取试样至烧杯，按液固比为10:1（L/kg）计算需注浸提剂（4.9）的体积，准确转移相应体积的浸提剂（4.9）至烧杯中，用转速为30±2r/mim电动搅拌机（5.6）搅拌6小时后再浸泡14小时，过滤，取浸取液，待测。

1. 分析步骤
	1. 试料

移取25.00mL试样（6.1或6.2）。

* 1. 测定次数

移取两份试料（7.1）进行平行测定，取其平均值。

* 1. 空白实验

随同试料做空白试验。

* 1. 样品加标系列的配制

分别移取25.00mL被测样品于7个50mL容量瓶中，按照表2分别加入相应的混合标准溶液，加入10mL硝酸（4.3）以纯水稀释至刻度线，混匀。各元素浓度见表3。

表2

|  |  |
| --- | --- |
| 标准溶液标号 | 各标准溶液加入量（mL) |
| 混合标准溶液A | 混合标准溶液B | 混合标准溶液C |
| 1# | 0 | 0 | 0 |
| 2# | 0 | 0 | 5.00 |
| 3# | 0 | 1.00 | 0 |
| 4# | 0 | 2.00 | 0 |
| 5# | 0 | 5.00 | 0 |
| 6# | 1.00 | 0 | 0 |
| 7# | 2.00 | 0 | 0 |

表3

|  |  |
| --- | --- |
| 标准溶液标号 | 各元素含量（mg/L) |
| Cu | Zn | Pb | Cr | Cd | Ba | Co | Mn | Ni | Ti |
| 1# | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 2# | 0.05 | 0.05 | 0.05 | 0.05 | 0.05 | 0.05 | 0.05 | 0.05 | 0.05 | 0.05 |
| 3# | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 0.1 |
| 4# | 0.2 | 0.2 | 0.2 | 0.2 | 0.2 | 0.2 | 0.2 | 0.2 | 0.2 | 0.2 |
| 5# | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 |
| 6# | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 |
| 7# | 2.0 | 2.0 | 2.0 | 2.0 | 2.0 | 2.0 | 2.0 | 2.0 | 2.0 | 2.0 |

* 1. 测定

7.5.1 推荐分析线见表4。

表4

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 元素 | 分析线/nm | 元素 | 分析线/nm |
| As | 228.812、194.695 | Ba | 230.424、234.527、455.403 |
| Cu | 224.700、327.396 | Co | 228.616、238.892 |
| Zn | 214.856、202.551 | Mn | 257.610、294.306 |
| Pb | 220.353、284.306 | Ni | 231.604、352.454 |
| Cr | 205.552、267.716 | Ti | 334.941、337.280 |
| Cd | 214.438、226.502 | - | - |

7.5.2 将样品加标系列溶液（7.4）进行氩等离子体光谱测定

1. 分析结果的计算与表述

按公式（1）计算样品中待测元素的质量浓度*ρ*（mg/L）：

………………………………………………(1)

式中:

*ρ*——被测元素的质量浓度，（mg/L）；

*k*——稀释倍数；

*c*——测定值，（mg/L）。

1. 精密度
	1. 重复性

在重复性条件下获得的两次独立测试结果的测定值，在以下给出的平均值范围内，这两个测试结果的绝对差值不超过重复性限（*r*），超过重复性限（*r*）的情况不超过5%，重复性限（*r*）按表5数据采用线性内插法求得。

表5

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 元素名称 | 质量浓度/mg/L | 重复性限（*r*）/% | 元素名称 | 质量浓度/mg/L | 重复性限（*r*）/% |
| Cu | 0.157 | 0.051 | Ba | 0.167 | 0.012 |
| 0.687 | 0.095 | 0.716 | 0.067 |
| 1.475 | 0.100 | 1.535 | 0.093 |
| Zn | 0.199 | 0.039 | Co | 0.155 | 0.039 |
| 0.736 | 0.079 | 0.704 | 0.099 |
| 1.551 | 0.085 | 1.478 | 0.103 |
| Pb | 0.141 | 0.045 | Mn | 0.178 | 0.014 |
| 0.703 | 0.114 | 0.732 | 0.046 |
| 1.511 | 0.158 | 1.543 | 0.064 |
| Cr | 0.153 | 0.038 | Ni | 0.153 | 0.036 |
| 0.687 | 0.095 | 0.694 | 0.071 |
| 1.461 | 0.099 | 1.478 | 0.084 |
| Cd | 0.153 | 0.029 | Ti | 0.150 | 0.019 |
| 0.686 | 0.063 | 0.701 | 0.065 |
| 1.463 | 0.073 | 1.503 | 0.083 |
| 注：重复性限（*r*）为2.8×S*r*，S*r*为重复性标准差。 |

* 1. 允许差

实验室之间分析结果的差值应不大于表6所列允许差。

表6

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 元素 | 质量浓度/mg/L | 相对允许差/% | 元素 | 质量浓度/mg/L | 相对允许差/% |
| Cu | 0.05~0.10 | 20 | Ba | 0.05~0.10 | 20 |
| >0.10~0.50 | 10 | >0.10~0.50 | 10 |
| >0.50~1.00 | 8 | >0.50~1.00 | 8 |
| >1.00~2.00 | 5 | >1.00~2.00 | 5 |
| Zn | 0.05~0.10 | 20 | Co | 0.05~0.10 | 20 |
| >0.10~0.50 | 10 | >0.10~0.50 | 10 |
| >0.50~1.00 | 8 | >0.50~1.00 | 8 |
| >1.00~2.00 | 5 | >1.00~2.00 | 5 |
| Pb | 0.05~0.10 | 25 | Mn | 0.05~0.10 | 20 |
| >0.10~0.50 | 20 | >0.10~0.50 | 10 |
| >0.50~1.00 | 15 | >0.50~1.00 | 8 |
| >1.00~2.00 | 10 | >1.00~2.00 | 5 |
| Cr | 0.05~0.10 | 20 | Ni | 0.05~0.10 | 20 |
| >0.10~0.50 | 10 | >0.10~0.50 | 10 |
| >0.50~1.00 | 8 | >0.50~1.00 | 8 |
| >1.00~2.00 | 5 | >1.00~2.00 | 5 |
| Cd | 0.05~0.10 | 20 | Ti | 0.05~0.10 | 20 |
| >0.10~0.50 | 10 | >0.10~0.50 | 10 |
| >0.50~1.00 | 8 | >0.50~1.00 | 8 |
| >1.00~2.00 | 5 | >1.00~2.00 | 5 |

1. 质量保证与控制

每周用自制的控制标样（如有国家级或行业级标样时，应首先使用）校核一次本部分分析方法的有效性。当过程失控时，应找出原因，纠正错误，重新进行校核。