



中华人民共和国国家环境保护标准

HJ 678-2013

水质 金属总量的消解 微波消解法

Water quality-Digestion of total metals-Microwave assisted acid digestion method

（发布稿）

本电子版为发布稿。请以中国环境科学出版社出版的正式标准文本为准。

2013-11-21发布

2014-02-01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 试剂和材料	1
6 仪器和设备	2
7 样品	2
8 消解步骤	2
9 质量保证和质量控制	3
10 注意事项	3
附录 A （资料性附录） 方法的精密度和准确度	4

前 言

为了贯彻《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，规范水中金属总量的微波消解方法，制定本标准。

本标准规定了水质金属总量的微波消解方法。

本标准首次发布。

本标准的附录 A 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：宁波市环境监测中心。

本标准验证单位：上海市环境监测中心、杭州市环境监测中心站、绍兴市环境监测中心站、台州市环境监测中心站、宁波市出入境检验检疫局和宁波市环境监测中心。

本标准环境保护部 2013 年 11 月 21 日批准。

本标准自 2014 年 2 月 1 日起实施。

本标准由环境保护部解释。

水质 金属总量的消解 微波消解法

警告：微波酸消解的操作过程须在通风橱内进行，应按规定要求佩带防护手套等防护器具，避免接触皮肤和衣物。

1 适用范围

本标准规定了水中金属总量的微波酸消解预处理方法。

本标准适用于地表水、地下水、生活污水和工业废水中 20 种金属元素总量的微波酸消解预处理，包括银（Ag）、铝（Al）、砷（As）、铍（Be）、钡（Ba）、钙（Ca）、镉（Cd）、钴（Co）、铬（Cr）、铜（Cu）、铁（Fe）、钾（K）、镁（Mg）、锰（Mn）、钼（Mo）、镍（Ni）、铅（Pb）、铊（Tl）、钒（V）、锌（Zn）等。其他金属元素通过验证后也适用于本方法。

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。

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

HJ 493 水质 样品的保存和管理技术规定

3 术语和定义

下列术语和定义适用于本标准。

金属总量 total metals

指未经过滤的水样经消解后测定的金属含量。

4 方法原理

微波酸消解是结合高压消解和微波快速加热的一项预处理技术。水样和酸的混合物吸收微波能量后，酸的氧化反应活性增加，将样品中的金属元素释放到溶液中。

5 试剂和材料

除非另有说明，分析时均使用符合国家标准的优级纯化学试剂，实验用水为新制备的二次去离子水或亚沸蒸馏水，电阻率 $\geq 18\text{M}\Omega\cdot\text{cm}$ （25℃）。

-
- 5.1 硝酸： $\rho(\text{HNO}_3) = 1.42 \text{ g/ml}$ 。
- 5.2 硝酸： $\rho(\text{HNO}_3) = 1.42 \text{ g/ml}$ ，分析纯。
- 5.3 盐酸： $\rho(\text{HCl}) = 1.19 \text{ g/ml}$ 。
- 5.4 盐酸： $\rho(\text{HCl}) = 1.19 \text{ g/ml}$ ，分析纯。
- 5.5 过氧化氢： $\omega(\text{H}_2\text{O}_2) = 30\%$ 。
- 5.6 硝酸溶液：1+1，用硝酸（5.2）配制。
- 5.7 盐酸溶液：1+1，用盐酸（5.4）配制。
- 5.8 $0.45\mu\text{m}$ 醋酸纤维滤膜。

用敷有聚乙烯膜的不锈钢镊子挟滤膜的边缘，逐张地竖直向下浸入盐酸溶液（5.7）中，至少浸泡 12h。用蒸馏水冲洗至中性，干燥后密封待用。

6 仪器和设备

6.1 微波消解仪

微波功率能保证快速加热，一般功率为 600~1500W；温度精度能达到 $\pm 2.5^\circ\text{C}$ ；配备微波消解罐。

6.2 温控加热设备：能够维持溶液温度在 $95\pm 5^\circ\text{C}$ 。

6.3 离心分离机：转速可达到 3000rpm 以上。

6.4 抽滤装置。

6.5 一般实验室常用仪器和设备。

7 样品

7.1 样品的采集和保存

按照 HJ/T 91、HJ/T 164、HJ 493 进行水样采集和保存。

8 消解步骤

8.1 微波消解仪参考条件

升温时间：10min；消解温度： 180°C ；保持时间：15min。

注 1：不同型号仪器的最佳测定条件不同，可根据仪器使用说明书自行选择。

8.2 消解液选择

消解液 1：5.0 ml 浓硝酸（5.1），适用于砷、钙、镉、钴、铜、钾、锰、钼、镍、铅、铊、锌元素的消解。

消解液 2：4.0 浓硝酸（5.1）和 1.0 ml 浓盐酸（5.3），适用于银、铝、铍、钡、铬、铁、镁、钒元素的消解。

8.3 操作步骤

量取 25ml 混合均匀的水样于微波消解罐中，加入 1.0ml 过氧化氢（5.5），按分析元素选择消解液 1 或消解液 2，观察溶液，如有大量气泡产生，置于通风橱中静置，待反应平稳后加盖旋紧。放入微波消解仪中，按照推荐升温程序（8.1）进行消解。

程序运行完毕后取出消解罐置于通风橱内冷却，待罐内温度与室温平衡后，放气，开盖，

移出罐内消解液，用实验用水荡洗消解罐内壁两次，收集所有溶液，转移到 50ml 容量瓶中，加水至标线，待测。也可用电热板在亚沸状态下（保持溶液温度 $95\pm 5^{\circ}\text{C}$ ），加热浓缩，定容至 25 ml 容量瓶中。

注2：若样品中有颗粒物，用抽滤装置（6.4）0.45 μm 醋酸纤维滤膜（5.8）抽滤，或在3000 rpm的转速下离心分离10 min。

8.4 空白实验

用实验用水代替试样按上述步骤与样品同步进行消解。

9 质量保证和质量控制

9.1 空白实验的测定结果小于方法检出限。

9.2 每批样品应进行 10%~20%的平行样测定。

9.3 每批样品应进行 10%~20%的加标回收测定。

10 注意事项

10.1 当空白实验测定结果高于方法检出限时，需对试剂进行筛选，或者对试剂进行提纯处理。

10.2 实验所用的器皿需先用洗涤剂洗净，再用硝酸溶液（5.6）浸泡 24 h，使用前再依次用自来水、实验用水洗净，自然干燥。严禁使用铬酸洗液洗涤采样瓶及玻璃器皿，避免引入铬污染。

10.3 若在样品消解过程中，由于样品消解罐内产生压力过大而造成泄压，破坏其封闭系统时，则此批次样品数据不予采用。

附录 A
(资料性附录)
方法的精密度和准确度

水样按照本标准规定的微波酸消解方法,通过电感耦合等离子体质谱法和电感耦合等离子体发射光谱法进行测定。六家验证实验室对 3 种实际样品中的 20 种金属元素进行了实验室间验证,附表 A 给出了方法的重复性、再现性和加标回收率等精密度和准确度指标。

附表 A 实际样品的方法精密度和准确度数据

序号	金属名称	样品类型	实际样品平均值 (mg/L)	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 (mg/L)	再现性限R (mg/L)	加标回收率终值 $\overline{p}\% \pm 2S_{\overline{p}}$
1	Be	①	0.0018*	2.9~5.8	4.2	0.0002	0.0002	89.5±5.1
		②	0.0019*	2.2~6.8	2.8	0.0003	0.0001	92.3±3.9
		③	0.0019*	1.9~8.8	2.8	0.0003	0.0001	93.9±5.0
2	V	①	0.0019*	2.0~6.0	2.8	0.0002	0.0001	92.8±3.6
		②	0.0019*	2.8~6.8	3.0	0.0003	0.0002	92.7±2.9
		③	0.0019*	1.4~8.5	2.7	0.0003	0.0001	96.3±5.1
3	Cr	①	74.4	0.1~1.6	1.4	1.91	2.98	93.3±3.0
		②	0.088	0.6~5.0	5.3	0.008	0.013	92.5±2.4
		③	0.0028	2.8~8.2	8.1	0.0006	0.0006	88.6±5.9
4	Co	①	0.137	0.4~3.1	4.9	0.0073	0.0188	98.9±3.9
		②	0.0057	2.8~7.1	6.3	0.0008	0.0010	97.5±2.1
		③	0.0019*	2.6~7.7	2.8	0.0003	0.0001	92.9±3.2
5	Ni	①	21.5	0.2~2.8	3.1	0.898	1.85	93.7±2.8
		②	0.281	0.2~3.9	5.4	0.015	0.042	91.2±4.8
		③	0.030	1.9~7.3	7.6	0.0042	0.0063	92.1±3.7
6	Cu	①	79.5	0.1~1.1	3.5	1.61	7.89	97.5±6.0
		②	0.116	0.5~3.1	2.2	0.0062	0.0072	94.8±4.3
		③	0.022	3.7~7.7	7.5	0.0034	0.0046	95.0±1.7
7	Zn	①	173	0.3~3.6	6.8	8.32	32.9	96.7±5.0
		②	0.497	0.4~2.9	1.6	0.019	0.023	104±9.1
		③	0.361	0.4~2.4	3.7	0.014	0.038	98.5±1.9
8	As	①	0.0018*	4.1~6.0	4.6	0.0003	0.0002	88.6±8.9
		②	0.0018*	1.9~7.8	3.1	0.0002	0.0002	87.5±7.9
		③	0.0018*	2.0~5.9	6.0	0.0002	0.0003	87.1±8.4

序号	金属名称	样品类型	实际样品平均值 (mg/L)	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 (mg/L)	再现性限 R (mg/L)	加标回收率终值 $\overline{p}\% \pm 2S_{\overline{p}}$
9	Mo	①	0.048	2.6~7.7	8.3	0.0062	0.0112	91.1±3.8
		②	0.0019*	3.2~6.4	2.2	0.0002	0.0001	92.7±3.0
		③	0.0019*	1.7~7.4	0.0	0.0053	0.0003	95.4±1.9
10	Ag	①	0.569	0.6~5.0	2.3	0.037	0.037	98.0±7.1
		②	0.0020*	1.6~5.4	3.2	0.0002	0.0002	99.4±6.4
		③	0.0121	3.1~6.8	6.8	0.0016	0.0023	97.3±5.4
11	Cd	①	0.0027	2.9~9.6	9.1	0.0005	0.0007	103±10.9
		②	0.0019*	2.3~8.7	0.0	0.0003	0.0000	94.4±3.0
		③	0.0018*	1.2~8.7	3.5	0.0003	0.0002	90.6±5.3
12	Ba	①	1.06	0.8~7.2	5.5	0.096	0.164	94.6±5.4
		②	0.032	3.5~5.5	6.4	0.0045	0.0058	96.5±3.0
		③	0.021	2.5~7.1	7.7	0.0029	0.0046	99.9±3.9
13	Tl	①	0.926	0.2~1.3	1.2	0.022	0.031	101±7.3
		②	0.034	3.5~6.9	6.4	0.0054	0.0060	96.3±2.1
		③	0.0018*	5.1~7.7	0.0	0.0003	0.0000	98.2±10.8
14	Pb	①	0.460	0.5~1.6	1.7	0.015	0.022	94.4±6.2
		②	0.062	1.4~4.7	4.6	0.0057	0.0079	95.2±4.7
		③	0.0041	2.8~8.0	5.3	0.0006	0.0006	94.6±3.0
15	Al	①	21.0	0.2~3.9	3.3	1.08	1.92	102±6.3
		②	0.151	1.8~5.4	5.3	0.015	0.022	102±7.5
		③	0.162	0.9~3.5	5.7	0.011	0.026	99.8±6.1
16	Ca	①	14.3	0.4~3.4	2.9	0.703	1.17	94.3±4.5
		②	10.3	0.2~3.7	5.2	0.612	1.50	95.8±4.6
		③	176	0.4~3.3	2.4	7.04	11.8	100±7.3
17	Fe	①	407	0.1~1.5	0.9	7.38	9.81	93.5±5.9
		②	0.379	0.2~3.8	3.5	0.018	0.037	99.8±5.5
		③	0.809	0.1~1.0	1.7	0.012	0.040	98.2±3.2
18	K	①	27.9	0.4~2.5	2.2	1.02	1.76	101±7.2
		②	7.18	0.3~1.0	0.9	0.119	0.189	94.3±3.2
		③	8.97	0.1~1.1	1.1	0.159	0.283	95.9±3.0
19	Mg	①	3.54	0.2~1.4	2.1	0.083	0.211	99.3±3.3

序号	金属名称	样品类型	实际样品平均值 (mg/L)	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 (mg/L)	再现性限R (mg/L)	加标回收率终值 $\overline{p}\% \pm 2S_{\overline{p}}$
20	Mn	②	0.957	0.2~2.1	2.1	0.025	0.057	97.6±2.1
		③	1.65	0.4~1.9	2.1	0.057	0.099	97.0±3.2
		①	1.85	0.2~2.7	4.5	0.075	0.230	98.4±3.2
		②	0.023	0.9~8.1	9.2	0.0031	0.0058	98.5±4.0
		③	0.162	0.7~3.0	3.4	0.0085	0.0152	96.0±4.1

注 1：①电镀废水；②造纸废水；③地表水

注 2：*指实际水样未检出，精密度数据为加标后 6 次平行测定结果。