



中华人民共和国国家标准

GB/T 36690—2018

工业废液处理污泥中铜、镍、铅、锌、 镉、铬等 26 种元素含量测定方法

Method of determination for 26 elements(copper, nickel, lead, zinc, cadmium, chrome etc.) content in the sludge from industrial waste liquid treatment

2018-09-17 发布

2019-04-01 实施

国家市场监督管理总局
中国国家标准化管理委员会 发布

前 言

本标准按照 GB/T 1.1—2009 给出的规则起草。

本标准由中国石油和化学工业联合会提出。

本标准由全国废弃化学品处置标准化技术委员会(SAC/TC 294)归口。

本标准起草单位:深圳市艾科尔特检测有限公司、龙蟒佰利联集团股份有限公司、厦门市蓝恒环保有限公司、四川省中明环境治理有限公司、赣州龙源环保产业经营管理有限公司、深圳准诺检测有限公司、吉安鑫泰科技股份有限公司、四川精标检测技术有限公司、江西核工业兴中新材料有限公司、嘉善绿野环保材料厂、潍坊大耀新材料有限公司、中海油天津化工研究设计院有限公司。

本标准主要起草人:彭义华、马艳萍、庄马展、蒋中卫、彭春生、洪大炜、郭荣华、董明甫、胡昌文、俞明华、王强、郭凤鑫、程龙军、王旺、黄玉西、郑冠立、罗泽彬、李霞。

工业废液处理污泥中铜、镍、铅、锌、镉、铬等 26 种元素含量测定方法

警示——使用本标准的人员应有正规实验室工作的实践经验。本标准并未指出所有可能的安全问题。使用者有责任采取适当的安全和健康措施,并保证符合国家有关法规规定的条件。本试验方法中使用的部分试剂具有毒性或腐蚀性,操作时须小心谨慎!如溅到皮肤上应立即用水冲洗,严重者应立即治疗;本试验方法中使用高压氩气钢瓶,应按高压钢瓶安全规程操作;电感耦合等离子体发射光谱仪点燃等离子后,不应打开炬室门。

1 范围

本标准规定了工业废液处理污泥中铜、镍、铅、锌、镉、铬等 26 种元素含量测定方法的术语和定义、一般规定、样品制备及电感耦合等离子体原子发射光谱法和氢化物发生原子荧光光谱法两种检测方法。

本标准适用于工业废液处理污泥中银(Ag)、铝(Al)、砷(As)、金(Au)、钡(Ba)、铍(Be)、铋(Bi)、钙(Ca)、镉(Cd)、钴(Co)、铬(Cr)、铜(Cu)、铁(Fe)、汞(Hg)、锰(Mn)、钼(Mo)、镍(Ni)、钯(Pd)、铅(Pb)、锑(Sb)、硒(Se)、锡(Sn)、锶(Sr)、钛(Ti)、钒(V)、锌(Zn)共 26 种元素含量的测定。

电感耦合等离子体原子发射光谱法在试样溶液不经稀释的情况下,新鲜污泥样品适宜的测定浓度范围为 5 mg/kg~10 000 mg/kg;风干或烘干污泥样品适宜的测定浓度范围为 50 mg/kg~100 000 mg/kg。电感耦合等离子体原子发射光谱法各元素的检出限见附录 A。

氢化物发生原子荧光光谱法测定汞的检出限为 0.004 mg/kg,适宜的测定浓度范围为 0.016 mg/kg~5 mg/kg;测定砷、硒、锑、铋的检出限为 0.020 mg/kg,适宜的测定浓度范围为 0.080 mg/kg~50 mg/kg。

2 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。

- GB/T 602 化学试剂 杂质测定用标准溶液的制备
- GB/T 603 化学试剂 试验方法中所用试剂及制品的制备
- GB/T 6682—2008 分析实验室用水规格和试验方法
- GB/T 21191 原子荧光光谱仪
- HJ/T 20—1998 工业固体废物采样制样技术规范
- HJ/T 298—2007 危险废物鉴别技术规范

3 术语和定义

下列术语和定义适用于本文件。

3.1

工业废液处理污泥 **sludge of industrial waste liquid treatment**

工业废液(或废水)经强碱(氢氧化钠、石灰乳或碳酸钠等)或硫化钠沉淀后形成的含有难溶于水且相对稳定的金属化合物、有机废物等的复杂非均质体。

注:工业废液处理污泥经压滤后含水量 60%~90%。主要包括金属表面处理产生的含重金属的污泥以及电子行

业、线路板制造业及其他行业废液处理产生的含重金属污泥。

4 一般规定

4.1 本标准所用试剂和水,在没有注明其他要求时,均指分析纯试剂和 GB/T 6682—2008 中规定的二级水。试验中所用杂质标准溶液、制剂及制品,在没有注明其他要求时,均按 GB/T 602 和 GB/T 603 的规定制备。

4.2 对未知成分的污泥样品,在进行定量检验前可使用 X 射线荧光光谱仪对样品中含有的元素种类和含量进行快速筛查。X 射线荧光光谱仪快速筛查法操作步骤参见附录 B。

4.3 汞(Hg)、铋(Bi)、砷(As)、锑(Sb)和硒(Se)元素以氢化物发生原子荧光光谱法为仲裁法。氢化物发生原子荧光光谱法中所用试剂均为优级纯。

4.4 消解罐和试验所用到的玻璃容器洗净后置于盛有硝酸溶液(1+1)的具盖容器中浸泡 12 h 或荡洗,再依次用自来水和二级水冲洗干净,置于洁净的环境中晾干。

4.5 配制好的元素标准溶液置于塑料容器或玻璃容器中密封保存。元素标准溶液一般配制成浓度为 0.1 mg/mL 或 1 mg/mL 的标准贮备液,在常温(15 °C~25 °C)下保存,有效期一般为 2 个月;在 0 °C~5 °C 下保存,有效期为 6 个月。0.05 mg/mL 及其以下浓度的标准溶液在 0 °C~5 °C 下保存,有效期为 1 个月。当标准溶液出现浑浊、沉淀或颜色有变化等现象时,应重新制备。

4.6 污泥中锡含量大于 100 mg/kg 的高锡污泥中锡的消解按 6.4.3 操作。污泥中银含量大于 100 mg/kg 的高银污泥中银的消解按 6.4.4 操作。

5 样品制备

5.1 仪器设备

5.1.1 鼓风干燥箱:能控制温度为 105 °C±2 °C。

5.1.2 土壤干燥箱:能控制温度为 35 °C±5 °C。

5.1.3 带盖容器:搪瓷材质或其他防水且不吸收水分的材质。

5.1.4 研钵:玛瑙材质。或其他如石英、氧化铝、陶瓷等材质。

5.1.5 实验室球磨机:玛瑙材质。或其他如氧化铝、陶瓷等材质。

注:在确认研磨设备不引入待测元素的前提下也可使用实验室万能粉碎机(不锈钢粉碎槽,钢制刀片)对工业废液处理污泥样品快速粉碎。

5.1.6 尼龙筛:180 μm。

5.2 采样和保存

工业废液处理污泥的样品采集按 HJ/T 298—2007 中第 4 章的规定执行。样品保存按 HJ/T 20—1998 中第 6 章的规定执行。

5.3 制样步骤

5.3.1 工业废液处理污泥样品制备流程

工业废液处理污泥样品的制备流程参见附录 C。

5.3.2 新鲜工业废液处理污泥的制备

采集预先已经过电动搅拌处理的新鲜工业废液处理污泥样品(以下简称新鲜污泥样品),用手工挤

捏法再次充分混匀,装入塑料密封袋中,挤压出袋内空气,室温阴凉处保存,保存期为7天。

5.3.3 风干工业废液处理污泥的制备

带盖容器打开容器盖,自然状态下风干,或置于土壤干燥箱中,于 $35\text{ }^{\circ}\text{C}\pm 5\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下风干。置于干燥器中冷却至室温,称量带盖容器质量(m_0),精确至0.01 g。

将约200 g新鲜污泥样品转移至带盖容器中,称量总质量(m_1),精确至0.01 g。打开容器盖自然状态下风干,或将容器盖、容器和污泥样品一并置于土壤干燥箱中于 $35\text{ }^{\circ}\text{C}\pm 5\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下风干。

风干完成(风干后样品的烘干干燥减量应不大于5.0%)后盖上容器盖,置于干燥器中冷却至室温,取出立即称量带盖容器和风干工业废液处理污泥样品(以下简称风干污泥样品)的总质量(m_2),精确至0.01 g。

将样品置于研钵或实验室球磨机中研磨至全部通过尼龙筛,装入塑料密封袋中,室温阴凉处保存。

5.3.4 烘干工业废液处理污泥的制备

带盖容器置于鼓风干燥箱中,打开容器盖,于 $105\text{ }^{\circ}\text{C}\pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下烘干1 h,置于干燥器中冷却至室温,称量带盖容器质量(m_0),精确至0.01 g。

将约200 g新鲜污泥样品转移至带盖容器中,称量总质量(m_1),精确至0.01 g。打开容器盖,将容器盖、容器和污泥样品一并置于鼓风干燥箱中,于 $105\text{ }^{\circ}\text{C}\pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下烘干至质量恒定。

烘干完成后盖上容器盖,置于干燥器中冷却至室温,取出立即称量带盖容器和烘干工业废液处理污泥样品(以下简称烘干污泥样品)的总质量(m_2),精确至0.01 g。

将样品置于研钵或实验室球磨机研磨至全部通过尼龙筛,重新置于鼓风干燥箱中干燥至质量恒定。装入塑料密封袋中,室温阴凉处保存。

5.4 试验数据处理

风干或烘干过程的干燥减量以质量分数 w_0 计,按式(1)计算:

$$w_0 = \frac{m_1 - m_2}{m_1 - m_0} \times 100\% \quad \dots\dots\dots(1)$$

式中:

m_1 ——带盖容器和新鲜污泥样品总质量的数值,单位为克(g);

m_2 ——带盖容器和风干污泥样品(或烘干污泥样品)总质量的数值,单位为克(g);

m_0 ——带盖容器的质量的数值,单位为克(g)。

取平行测定结果的算术平均值为测定结果,两次平行测定结果符合以下规定:

——当干燥减量不大于30%时,两次测定结果的绝对差值应不大于平均值的1.5%;

——当干燥减量大于30%时,两次测定结果的绝对差值应不大于平均值的5%。

6 电感耦合等离子体原子发射光谱法

6.1 原理

工业废液处理污泥样品经过常压消解或微波消解后,用电感耦合等离子体原子发射光谱法测定试验溶液中待测元素特征发射光谱的强度,采用标准曲线法并结合内标校正测定试验溶液中各待测元素含量。电感耦合等离子体原子发射光谱法的干扰和消除参见附录D。

6.2 试剂或材料

6.2.1 硝酸。

6.2.2 盐酸。

6.2.3 盐酸溶液:1+1。

6.2.4 氨水溶液:1+1。

6.2.5 钇标准贮备溶液:1 mL 溶液含钇(Y)1 mg。准确称取 0.127 0 g 高纯三氧化二钇(Y_2O_3 质量分数不小于 99.5%)溶于少量硝酸中,转移至 100 mL 容量瓶中,用硝酸溶液(2+98)稀释至刻度,摇匀。

6.2.6 钇标准使用溶液,按下列方法进行制备:

a) 钇标准使用溶液 I :1 mL 溶液含钇(Y)1 μ g。用移液管移取 1 mL 钇标准贮备溶液(6.2.5),置于 1 000 mL 容量瓶中,用硝酸溶液(2+98)稀释至刻度,摇匀(适用于水平炬管轴向观测 ICP-OES);

b) 钇标准使用溶液 II :1 mL 溶液含钇(Y)20 μ g。用移液管移取 20 mL 钇标准贮备溶液(6.2.5),置于 1 000 mL 容量瓶中,用硝酸溶液(2+98)稀释至刻度,摇匀(适用于垂直炬管径向观测 ICP-OES)。

6.2.7 单元素标准贮备液:使用优级纯、高纯化学试剂或高纯金属(主金属元素质量分数不小于 99.99%)配制成 1 mg/mL 的单元素标准贮备液。

6.2.8 多元素混合标准溶液:根据测量的实际情况将单元素标准储备液按表 1 分组配制成多元素标准混合溶液,每种单元素的浓度不超过 0.1 mg/mL。在混合前应使用 ICP-OES 检测每种单元素标准溶液中是否含有其他待测元素,并确认其含量不影响其他待测元素的准确度时方可配制混合标准溶液。

表 1 多元素混合标准溶液分组情况

分组	元素
1	Al、As、Ba、Be、Bi、Ca、Cd、Co、Cr、Cu、Fe、Mn、Ni、Pb、Se、Sr、V、Zn
2	Ag
3	Mo、Pd、Sb、Ti
4	Au
5	Hg
6	Sn

6.3 仪器设备

6.3.1 电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-OES):使用的氩气纯度应不小于 99.995%。

6.3.2 电热板。

6.3.3 微波消解仪:配聚四氟乙烯消解罐,具有温度控制和程序升温功能,温度控制精度 ± 2.5 $^{\circ}C$ 。

6.3.4 滤纸:慢速定量滤纸或与其相当者。

6.3.5 离心机:离心速度为 2 000 r/min~3 000 r/min。

6.4 试验溶液的制备

6.4.1 称样量

新鲜污泥样品:称取 1.0 g~5.0 g,精确至 0.000 2 g。

烘干污泥样品:称取 0.1g~0.5 g,精确至 0.000 2 g。

6.4.2 污泥样品的全消解

6.4.2.1 常压消解法

将试样置于 150 mL 高脚烧杯中,烘干污泥样品加入约 2 mL 水湿润(新鲜污泥样品不加水),加 15 mL 盐酸、5 mL 硝酸,在通风橱内置于电热板上低温缓慢加热,保持溶液不沸腾,蒸发至剩约 3 mL。如果消解不完全可以重复以上操作。取下稍冷,加 5 mL 盐酸、20 mL 水,置于电热板上继续加热使残渣溶解(约 2 min)。消解完成后取下烧杯,冷却至室温,将溶液转移至 100 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀。同时同样制备空白试验溶液,除不加试样外,其他加入试剂的种类和量与试验溶液相同。

6.4.2.2 微波消解法

将试样置于微波消解仪的聚四氟乙烯消解罐中,烘干污泥样品加入约 2 mL 水湿润(新鲜污泥样品不加水),加入 8 mL 盐酸、2 mL 硝酸。使样品与消解液充分接触,若有剧烈的化学反应,待反应结束后再将消解罐装入微波消解仪中,按表 2 升温程序进行消解。程序运行完毕冷却 15 min~30 min,使罐内压力降至常压,在通风橱中开盖冷却。用少量水将试验溶液转移至聚四氟乙烯坩埚或玻璃烧杯中,置于电热板上于约 180 °C 赶酸至约剩 3 mL(或直接将消解罐置于配套控温电热器孔位中于约 180 °C 赶酸至约剩 3 mL)。取下稍冷,再加入 5 mL 盐酸,20 mL 水,置于电热板上继续加热使残渣溶解(约 2 min),取下,冷却后将溶液转移至 100 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀。同时同样制备空白试验溶液,除不加试样外,其他加入试剂的种类和量与试验溶液相同。

表 2 微波消解升温程序

升温时间/ min	消解温度/°C	保持时间/ min
5	室温→100	2
5	100→150	3
5	150→180	25

6.4.3 高锡污泥中锡元素的消解

6.4.3.1 常压消解法

将试样置于 150 mL 高脚烧杯中,烘干污泥样品加入约 2 mL 水湿润(新鲜污泥样品不加水),加入 5 mL 盐酸,低温加热蒸发至近干,再分两次共加入 10 mL 盐酸,低温加热蒸发至黏稠状或约剩 1 mL~2 mL,取下烧杯,立即延壁淋洗加入 20 mL 盐酸,冷却至室温,再将消解液转移至 250 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀。同时同样制备空白试验溶液,除不加试样外,其他加入试剂的种类和量与试验溶液相同。

6.4.3.2 微波消解法

将试样置于聚四氟乙烯消解罐中,烘干污泥样品加入约 2 mL 水湿润(新鲜污泥样品不加水),加入 5 mL 盐酸,按设定温度 120 °C、时间 10 min 的消解程序对样品进行消解,消解结束后冷却至室温。用少量水多次吹洗聚四氟乙烯消解罐壁,将消解液转移至事先加入 20 mL 盐酸的 250 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀。同时同样制备空白试验溶液,除不加试样外,其他加入试剂的种类和量与试验溶液相同。

6.4.4 高银污泥中银元素的消解

将试样置于 150 mL 高脚烧杯中,烘干污泥样品加入约 2 mL 水湿润(新鲜污泥样品不加水),并使试样分散,加入 20 mL 盐酸溶液,置于电炉上加热至溶液约为 10 mL,取下稍冷,加入约 3.5 mL 硝酸,置于电炉上加热至溶液约剩 2 mL~4 mL,取下稍冷,加 10 mL 水,趁热用中速定性滤纸以倾泻法过滤,滤液用 250 mL 容量瓶盛接,用水洗涤烧杯 6 次~7 次,将烧杯中的沉淀全部转移到漏斗中,再用蒸馏水洗涤滤纸 5 次~6 次,洗液合并收集于容量瓶中。

以 10 mL 氨水溶液溶解漏斗上的沉淀,另取 10 mL 氨水溶液冲洗高脚烧杯后转移到漏斗上,滤液用另一个 250 mL 容量瓶盛接,洗涤滤纸 8 次~10 次(若样品沉淀量大,洗涤过滤困难,可用玻璃棒将滤纸捅破,直接洗涤滤纸 8 次~10 次),洗液合并收集于容量瓶中。

用水分别将酸性滤液和氨性滤液稀释至刻度,摇匀。分别测定酸性滤液和氨性滤液中的银含量,加和计算为总银含量。

6.4.5 消解液后处理方法

如果消解溶液浑浊或有漂浮物,应使用下列方法中的一种进行处理:

- a) 用容量瓶中试验溶液润洗已清洗并干燥的离心管,取适量试验溶液离心分离 10 min,收集离心后上清液保存于洗净并干燥的容器中待测;
- b) 取容量瓶中试验溶液用滤纸(6.3.4)干过滤,弃掉约 10 mL 初始滤液,收集剩余滤液保存于洗净并干燥的容器中待测。

6.5 试验步骤

6.5.1 仪器参考工作参数

根据仪器的要求优化仪器工作条件,开机预热稳定仪器。同时测定多种元素的工作参数见表 3(实际操作时参数可根据仪器厂家提供的数据进行设定)。

表 3 ICP-OES 工作参数

调频功率/kW	观测高度/mm	载气流量/(L/min)	等离子气流量/(L/min)	进样量/(mL/min)	单次读数时间/s
1.0~1.4	6~16	0.5~1.0	10~15	1~2	3~20
注:观测高度是针对垂直炬管径向观测 ICP-OES 的工作参数。					

6.5.2 标准曲线的绘制

6.5.2.1 系列标准溶液的制备

根据待测元素含量范围分组配制系列标准溶液,在各自浓度范围内,至少配制 3 个浓度点(不包括试剂空白溶液)。标准曲线分组、浓度范围和介质要求见表 4,系列标准溶液的酸度应尽量保持与待测试验溶液的酸度接近。

表 4 标准曲线分组、浓度范围和介质要求

分组	元素	浓度范围 1/(mg/L)	浓度范围 2/(mg/L)	介质(体积分数)
1	Al、As、Ba、Be、Bi、Ca、Cd、Co、Cr、Cu、Fe、Mn、Ni、Pb、Se、Sr、V、Zn	0.00~5.00	0.00~100.00	1%~5%硝酸
2	Ag	0.00~5.00	0.00~100.00	1%~5%硝酸 或 4%氨水 ^a
3	Mo、Pd、Sb、Ti	0.00~5.00	0.00~100.00	1%~5%硝酸
4	Au	0.00~5.00	0.00~100.00	4%盐酸
5	Hg	0.00~10.00	0.00~100.00	1%~5%硝酸
6	Sn	0.00~10.00	0.00~300.00	10%盐酸

^a 高银污泥样品消解液处理的氨性滤液测定时使用 4%氨水介质系列标准溶液。

注：元素分组也可根据市售有证标准物质分组情况而定。

6.5.2.2 绘制标准曲线

各元素建议的测定波长见附录 A，内标元素钇(Y)推荐校正谱线波长为 242.219 nm。当试验溶液中 Al、As、Ba、Be、Bi、Ca、Cd、Co、Cr、Cu、Fe、Mn、Ni、Pb、Se、Sr、V、Zn、Ag、Mo、Pd、Sb、Ti、Au 元素浓度低于 5 mg/L，Hg、Sn 元素浓度低于 10 mg/L 时，选择灵敏线波长，采用表 4 中浓度范围 1 的系列标准溶液绘制标准曲线；当试验溶液中 Al、As、Ba、Be、Bi、Ca、Cd、Co、Cr、Cu、Fe、Mn、Ni、Pb、Se、Sr、V、Zn、Ag、Mo、Pd、Sb、Ti、Au 元素浓度在 5 mg/L~100 mg/L，Hg、Sn 元素浓度在 10 mg/L~100 mg/L 时，选择次灵敏线波长，采用表 4 中浓度范围 2 系列标准溶液绘制标准曲线。

选择的内标元素应在试验溶液中本身不含有，若通过 ICP-OES 定性扫描发现样品本身存在所选择的内标元素，应重新选择另外一种符合条件的内标元素进行校正。测试 4%氨水介质含银试验溶液和 4%氨水介质含银系列标准溶液时直接采用标准曲线法测定，不使用内标校正。

将仪器调节至最佳工作状态，待仪器稳定后，对系列标准溶液进行测定。将系列标准溶液由低浓度到高浓度依次导入 ICP-OES，测定同时采用钇标准使用溶液(6.2.6)经蠕动泵内标管在线加入内标与试验溶液混合后导入 ICP-OES 进样系统(或在标准系列溶液与待测试验溶液中手工加入内标后分别上机测定)，测定各待测元素的发射光谱强度。以扣除试剂空白的发射光谱强度值为纵坐标，系列标准溶液中待测元素对应的质量浓度(mg/L)为横坐标，绘制待测元素的标准曲线。

6.5.3 试验

使用与标准曲线绘制时相同的仪器工作条件和待测元素测定波长，测量试验溶液和空白试验溶液中各元素的发射光谱强度，根据试验溶液和空白试验溶液产生的发射光谱强度查出试验溶液和空白试验溶液中各待测元素的质量浓度(mg/L)。

当上机测定用试验溶液中待测元素浓度超过标准曲线范围时，可对其进行适当倍数稀释后测定，使用与空白试验溶液相同组成的溶液作为稀释剂。

6.6 试验数据处理

待测元素含量以质量分数 w_1 计，数值以毫克每千克(mg/kg)表示，按式(2)计算：

$$w_1 = \frac{(\rho - \rho_0) \times V \times 10^{-3}}{m \times 10^{-3}} \times B \quad \dots\dots\dots(2)$$

式中：

- ρ ——由标准曲线上查得测定用试验溶液中待测元素的浓度的数值,单位为毫克每升(mg/L);
- ρ_0 ——由标准曲线上查得测定用空白试验溶液中待测元素的浓度的数值,单位为毫克每升(mg/L);
- V ——试样经消解后定容体积的数值,单位为毫升(mL);
- B ——稀释倍数(若试验溶液未稀释,其值为 1);
- m ——试料的质量的数值,单位为克(g)。

折算为新鲜污泥样品中待测元素含量以质量分数 w_2 计,数值以毫克每千克(mg/kg)表示,按式(3)计算:

$$w_2 = w_1 \times (1 - w_0) \dots\dots\dots(3)$$

式中：

- w_1 ——烘干污泥样品中待测元素的质量分数;
- w_0 ——烘干过程的干燥减量的质量分数。

取平行测定结果的算术平均值为测定结果,两次平行测定结果的相对偏差符合表 5 的规定。

表 5 ICP-OES 法平行测定结果的相对偏差

元素含量范围/(mg/kg)	相对偏差/%
<50	≤20
≥50	≤10

7 氢化物发生原子荧光光谱法

7.1 原理

工业废液处理污泥样品经微波消解,进入原子荧光光谱仪(以下简称 AFS),其中的汞、铊、砷、锑和硒元素在硼氢化钾溶液还原作用下,生成铊化氢、砷化氢、锑化氢、硒化氢气体和汞原子蒸气。这些气体在氩气氛围燃烧的氢火焰中形成基态原子,在元素灯发射光的激发下产生原子荧光,原子荧光强度与样品中元素含量成正比,使用标准曲线法进行测定。

7.2 试剂或材料

7.2.1 硝酸。

7.2.2 盐酸。

7.2.3 盐酸溶液:1+1。

7.2.4 盐酸溶液:5+95。

7.2.5 硼氢化钾溶液 A:10 g/L。称取 0.5 g 氢氧化钾置于盛有 100 mL 水的烧杯中,玻璃棒搅拌至完全溶解,加入约 1.0 g 硼氢化钾,搅拌溶解。此溶液现用现配,用于汞含量的测定。

7.2.6 硼氢化钾溶液 B:20 g/L。称取 0.5 g 氢氧化钾置于盛有 100 mL 水的烧杯中,玻璃棒搅拌至完全溶解,加入约 2.0 g 硼氢化钾,搅拌溶解。此溶液现用现配,用于铊、砷、硒、锑的测定。

7.2.7 硫脲-抗坏血酸混合溶液:称取硫脲、抗坏血酸各 10 g,各用 100 mL 水溶解,混匀,此溶液现用现配。

7.2.8 单元素标准贮备液:使用优级纯或高纯化学试剂、高纯金属(主金属元素含量大于 99.99%)配制成 0.1 mg/mL 的单元素标准贮备液。

7.2.9 汞标准溶液按下列方法进行配制:

- a) 固定液:将 0.5 g 重铬酸钾溶于 950 mL 水中,加入 50 mL 硝酸,混匀;
- b) 汞标准中间液:1 mL 溶液含汞(Hg)0.001 mg。移取 5.00 mL 汞标准贮备液,置于 500 mL 容量瓶中,加 50 mL 盐酸溶液(7.2.3),用固定液稀释至刻度,摇匀;
- c) 汞标准使用液:1 mL 溶液含汞(Hg)0.05 μg 。移取 5.00 mL 汞标准中间液,置于 100 mL 容量瓶中,加 10 mL 盐酸溶液(7.2.3),用固定液稀释至刻度,摇匀。此溶液现用现配。

7.2.10 砷标准溶液按下列方法进行配制:

- a) 砷标准中间液:1 mL 溶液含砷(As)0.001 mg。移取 5.00 mL 砷标准贮备液,置于 500 mL 容量瓶中,加入 100 mL 盐酸溶液(7.2.3),用水稀释至刻度,摇匀;
- b) 砷标准使用液:1 mL 溶液含砷(As)0.2 μg 。移取 10.00 mL 砷标准中间液,置于 50 mL 容量瓶中,加入 10 mL 盐酸溶液(7.2.3),用水稀释至刻度,摇匀,此溶液现用现配。

7.2.11 硒标准溶液按下列方法进行配制:

- a) 硒标准中间液:1 mL 溶液含硒(Se)0.001 mg。移取 5.00 mL 硒标准贮备溶液,置于 500 mL 容量瓶中,加入 200 mL 盐酸溶液(7.2.3),用水稀释至刻度,摇匀;
- b) 硒标准使用液:1 mL 溶液含硒(Se)0.2 μg 。移取 10.00 mL 硒标准中间液,置于 50 mL 容量瓶中,加入 20 mL 盐酸溶液(7.2.3),用水稀释至刻度,摇匀,此溶液现用现配。

7.2.12 锑标准溶液按下列方法进行配制:

- a) 锑标准中间液:1 mL 溶液含锑(Sb)0.001 mg。移取 5.00 mL 锑标准贮备液,置于 500 mL 容量瓶中,加入 100 mL 盐酸溶液(7.2.3),用水稀释至刻度,摇匀;
- b) 锑标准使用液:1 mL 溶液含锑(Sb)0.2 μg 。移取 10.00 mL 锑标准中间液,置于 50 mL 容量瓶中,加入 10 mL 盐酸溶液(7.2.3),用水稀释至刻度,摇匀,此溶液现用现配。

7.2.13 铋标准溶液按下列方法进行配制:

- a) 铋标准中间液:1 mL 溶液含铋(Bi)0.001 mg。移取 5.00 mL 铋标准贮备液,置于 500 mL 容量瓶中,加入 100 mL 盐酸溶液(7.2.3),用水稀释至刻度,摇匀;
- b) 铋标准使用液:1 mL 溶液含铋(Sb)0.1 μg 。移取 10.00 mL 铋标准中间液,置于 100 mL 容量瓶中,加入 20 mL 盐酸溶液(7.2.3),用水稀释至刻度,摇匀,此溶液现用现配。

7.3 仪器设备

7.3.1 原子荧光光谱仪:仪器性能指标应符合 GB/T 21191 的规定。

7.3.2 元素灯:汞、铋、砷、硒、锑。

7.3.3 微波消解仪:配聚四氟乙烯消解罐,具有温度控制和程序升温功能,温度精度可达 $\pm 2.5^\circ\text{C}$ 。

7.3.4 滤纸:慢速定量滤纸或与其相当者。

7.4 试验溶液的制备

7.4.1 称样量

新鲜污泥样品:称取 1.0 g~5.0 g,精确至 0.000 2 g。

风干污泥样品:称取 0.1 g~0.5 g,精确至 0.000 2 g。

7.4.2 微波消解法

将试料置于聚四氟乙烯微波消解罐中,风干污泥样品加入约 2 mL 水湿润(新鲜污泥样品不加水),加入 8 mL 盐酸、2 mL 硝酸。使样品与消解液充分接触,若有剧烈的化学反应,待反应结束后再将消解罐装入微波消解仪中,按表 2 升温程序进行消解。程序运行完毕,冷却 15 min~30 min,使罐内压力降至常压,在通风橱中开盖冷却。用滤纸将消解后溶液过滤至 100 mL(V)容量瓶中,用水淋洗消解罐至

少三次。将洗液并入容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀。同时同样制备空白试验溶液,除不加试样外,其他加入试剂的种类和量与试验溶液相同。

用移液管移取 10 mL (V_1) 上述溶液,置于 50 mL (V_2) 容量瓶中,按表 6 的规定加入盐酸溶液(7.2.3)、硫脲-抗坏血酸混合溶液,用水稀释至刻度,摇匀,室温放置 30 min(室温低于 15 °C 时,置于 30 °C 水浴中保温 30 min)待测。

表 6 定容 50 mL 时试剂加入量

元素名称	盐酸溶液(7.2.3)加入量/mL	硫脲-抗坏血酸混合溶液加入量/mL
汞	2.5	—
砷、锑、铋	5.0	10.0
硒	10.0	—

7.5 试验步骤

7.5.1 参考仪器工作参数

根据仪器的要求优化仪器工作条件,开机预热稳定仪器。仪器参考工作参数见表 7。

表 7 氢化物发生原子荧光光谱仪参考工作参数

元素名称	灯电流/mA	负高压/V	原子化器温度/°C	载气流量/(mL/min)	屏蔽气流量/(mL/min)
汞	15~40	230~300	200	400	800~1 000
铋	40~80	230~300	200	300~400	800~1 000
砷	40~80	230~300	200	300~400	800
锑	40~80	230~300	200	200~400	400~700
硒	40~80	230~300	200	350~400	600~1 000

7.5.2 标准曲线的绘制

7.5.2.1 系列标准溶液的制备

用移液管按表 8 分别移取汞标准使用液于一组 50 mL 容量瓶中,加入规定量的盐酸溶液(7.2.3),用水稀释至刻度,摇匀。

用移液管按表 8 分别移取砷标准使用液、锑标准使用液和铋标准使用液于一组 50 mL 容量瓶中,加入规定量的盐酸溶液(7.2.3)和硫脲-抗坏血酸混合溶液,室温放置 30 min(室温低于 15 °C 时,置于 30 °C 水浴中保温 30 min),用水稀释至刻度,摇匀。

用移液管按表 8 分别移取硒标准使用液于一组 50 mL 容量瓶中,分别加入规定量的盐酸溶液(7.2.3),室温放置 30 min(室温低于 15 °C 时,置于 30 °C 水浴中保温 30 min),用水稀释至刻度,摇匀。

表 8 各元素系列标准溶液制备中试剂加入量

分组	元素	各元素标准使用溶液加入量/mL	盐酸溶液(7.2.3)加入量/mL	硫脲-抗坏血酸混合溶液加入量/mL	系列标准溶液浓度范围/($\mu\text{g/L}$)
1	汞	0、0.50、1.00、2.00、3.00、4.00、5.00	2.5	—	0~5.00
2	砷、锑、铋		5.0	10.0	砷、锑:0~20.00 铋:0~10.00
3	硒		10.0	—	0~20.00

7.5.2.2 绘制标准曲线

将仪器调节至最佳工作状态,待仪器稳定后,对系列标准溶液进行测定。以硼氢化钾溶液 A 或硼氢化钾溶液 B 为还原剂,盐酸溶液(7.2.4)为载流,将系列标准溶液由低浓度到高浓度依次测定各元素原子荧光强度。以扣除试剂空白的原子荧光强度为纵坐标,系列标准溶液中待测元素对应的质量浓度($\mu\text{g/L}$)为横坐标,绘制待测元素的标准曲线。

7.5.3 试验

使用与标准曲线绘制时相同的仪器工作条件,测量试验溶液和空白试验溶液中各元素的原子荧光强度,根据试验溶液和空白试验溶液产生的原子荧光强度查出试验溶液和空白试验溶液中各待测元素的质量浓度($\mu\text{g/L}$)。

当上机试验溶液待测元素浓度超过标准曲线范围时,可对其进行适当倍数稀释后测定,使用与空白试验溶液相同组成的溶液作为稀释剂。

7.6 试验数据处理

待测元素的含量以质量分数 w_3 计,数值以毫克每千克(mg/kg)表示,按式(4)计算:

$$w_3 = \frac{(\rho - \rho_0) \times V \times 10^{-3}}{m \times (V_1/V_2)} \times B \quad \dots\dots\dots(4)$$

式中:

ρ ——由标准曲线上查得测定用试验溶液中待测元素的浓度的数值,单位为微克每升($\mu\text{g/L}$);

ρ_0 ——由标准曲线上查得测定用空白试验溶液中待测元素的浓度的数值,单位为微克每升($\mu\text{g/L}$);

V ——试样经消解后定容体积的数值,单位为毫升(mL);

B ——稀释倍数(若试验溶液未稀释,其值为 1);

m ——试料的质量的数值,单位为克(g);

V_1 ——移取试验溶液的体积的数值,单位为毫升(mL);

V_2 ——测定用试验溶液定容体积的数值,单位为毫升(mL)。

折算为新鲜污泥样品中待测元素的含量以质量分数 w_4 计,数值以毫克每千克(mg/kg)表示,按式(5)计算:

$$w_4 = w_3 \times (1 - w_0) \quad \dots\dots\dots(5)$$

式中:

w_3 ——风干污泥样品中待测元素的质量分数;

w_0 ——风干过程的干燥减量的质量分数。

取平行测定结果的算术平均值为测定结果,两次平行测定结果的相对偏差符合表 9 的规定。

表 9 AFS 法平行测定结果的相对偏差

元素名称	元素含量范围/(mg/kg)	相对偏差/%
汞	<0.5	≤ 12
	≥ 0.5	≤ 8
砷、铋	<2	≤ 12
	≥ 2	≤ 8
硒、锑	<0.7	≤ 12
	≥ 0.7	≤ 8

附 录 A
(规范性附录)

电感耦合等离子体原子发射光谱法元素测定波长及检出限

电感耦合等离子体原子发射光谱法对各种元素的测定波长和检出限见表 A.1。

表 A.1 元素测定波长及检出限

测定元素	波长/nm	试验溶液 检出限/ (mg/L)	方法 检出限/ (mg/kg)	测定元素	波长/nm	试验溶液 检出限/ (mg/L)	方法 检出限/ (mg/kg)
Ag	328.068	0.009	1.8	Hg	184.887	0.08	16
	338.289	0.02	4		194.164	0.03	6
Al	396.152	0.09	18	Mn	257.610	0.001	0.2
	237.312	0.1	20		293.931	0.02	4
	308.215	0.1	20	Mo	202.032	0.002	0.4
As	188.980	0.02	4		204.598	0.01	2
	193.696	0.1	20	Ni	231.604	0.004	0.8
Au	267.594	0.003	0.6		221.648	0.02	4
	242.794	0.005	1		227.021	0.03	6
Ba	455.403	0.001	0.2	Pb	220.353	0.008	1.6
Be	313.042	0.0003	0.06		283.305	0.08	16
	234.861	0.005	1	Pd	340.458	0.005	1
Bi	223.061	0.02	4		360.955	0.01	2
Ca	317.933	0.01	2	Sb	206.834	0.007	1.4
Cd	214.439	0.003	0.6		217.582	0.03	6
	226.502	0.003	0.6	Se	196.026	0.03	6
	228.802	0.004	0.8		203.985	0.05	10
Co	238.892	0.005	1	Sn	189.927	0.02	4
	228.615	0.002	0.4		283.998	0.02	4
Cr	267.716	0.001	0.2	Sr	421.552	0.001	0.2
	205.56	0.01	2	Ti	334.941	0.005	1
	206.158	0.02	4		336.122	0.01	2
Cu	327.395	0.01	2	V	292.401	0.01	2
	324.754	0.01	2		311.837	0.002	0.4
	224.7	0.03	6	Zn	213.857	0.006	1.2
Fe	238.204	0.03	6		206.200	0.01	2
	259.94	0.04	8				
	239.563	0.05	10				

注 1: 黑体字波长为灵敏线。
注 2: 测定谱线选择的原则为避开谱线重叠干扰, 并保证足够的谱线强度。

附 录 B
(资料性附录)
X 射线荧光光谱仪快速筛查法

B.1 仪器设备

X 射线荧光光谱仪(XRF):能量散射-X 射线荧光仪(EDXRF)。

B.2 试剂或材料

含待测元素的相应标准样品或经其他标准方法验证的内部控制样。

B.3 样品处理

将按第 5 章准备好的新鲜污泥样品、风干污泥样品或烘干污泥样品用薄膜密实袋盛装,样品厚度大于 15 mm。

B.4 试验步骤

B.4.1 标准样品或内部控制样的试验

打开 X 射线荧光光谱仪电源,选择合适的分析模式(推荐环境土壤分析模式),按设备说明书对仪器进行预热,设定分析时间不小于 60 s,对仪器进行内部标准化。

将盛放有标准样品或内部控制样的薄膜密实袋置于仪器分析窗前,使样品完整覆盖分析窗。按下开始按钮,测量自动开始。测量过程中不能松手,也不能移动位置,测量过程自动结束。重复分析标准样品三次,要求其平均结果与标准值的相对偏差不超过 20%。否则,应检查仪器状态是否正常,待修复后重新进行标准样品测试合格方可进行未知样品的测定。

B.4.2 未知样品的试验

按 B.4.1 规定的步骤对未知样品进行测定。

附录 C
(资料性附录)

工业废液处理污泥的样品制备流程与分析流程

工业废液处理污泥的样品制备流程与分析流程见图 C.1。

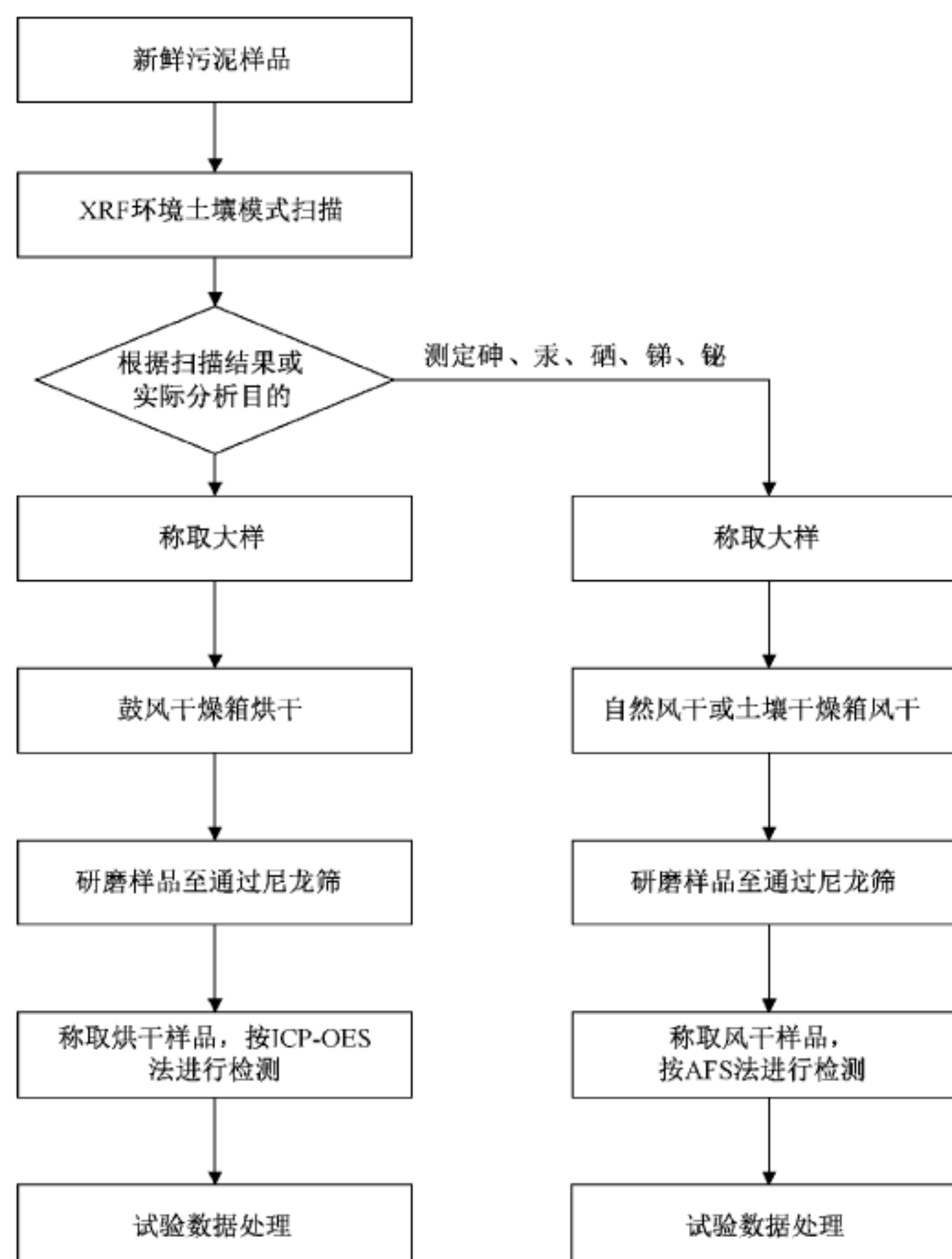


图 C.1 工业废液处理污泥的样品制备流程与分析流程

附录 D

(资料性附录)

电感耦合等离子体原子发射光谱法的干扰和消除

D.1 光谱干扰

光谱干扰主要包括了连续背景和谱线重叠干扰。基体元素的干扰可以通过优化试验条件选择最佳工作参数消除干扰效应。表 D.1 列出了待测元素在建议的测定波长下的主要光谱干扰。

表 D.1 元素间光谱干扰

测定元素	波长/nm	干扰元素	测定元素	波长/nm	干扰元素
Ag	328.068	Zr	Hg	184.887	—
	338.289	Sb、Tb、Th		194.164	V
Al	396.152	Mo	Mn	257.610	—
	237.312	—		293.931	—
	308.215	V、Th	Mo	202.032	Os
As	188.980	Cr		204.598	Ir
	193.696	Ge、Sc	Ni	231.604	Co、Ta、Tl
Au	242.794	Mn		221.648	Si
	267.594	Nb、Sc		227.021	W、Nb、Os
Ba	455.403	—	Pb	220.353	—
Be	313.042	—		283.305	Fe、Au
	234.861	Ta	Pd	340.458	Th
Bi	223.061	—		360.955	Tm
Ca	317.933	Mo	Sb	206.834	Cr
Cd	214.439	—		217.582	Nb
	226.502	Fe	Se	196.026	Fe
	228.802	Sc		203.985	Cr、Sb
Co	238.892	V	Sn	189.927	—
	228.615	Ni		283.998	Cr、Mn
Cr	267.716	Pt	Sr	421.552	Rb
	205.56	Ni	Ti	334.941	Cr、Tb、U
	206.158	Bi		336.122	Sc、Ni
Cu	327.395	Co、Ta	V	292.401	Ti
	324.754	Mo		311.837	—
	224.7	Ni、Fe、Ge	Zn	213.857	Cu、Ni、Fe
Fe	238.204	Ru		206.200	Ta
	259.94	—			
	239.563	Co、W			

校正元素间干扰的方法有如下几种,可根据实际情况进行选择:

- a) 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;
- b) 基体匹配法(配制与待测样品基体成分相似的标准溶液)对于测定基体成分固定的样品,是理想的消除干扰的办法,但存在高纯度试剂难于解决的问题,而且工业废液处理污泥的基体成分复杂,在实际分析中,标准溶液的配制工作十分繁琐;
- c) 常用的方法是背景扣除法,根据试验,确定扣除背景的位置及方式;
- d) 干扰系数法,当存在单元素干扰时,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干扰元素和待测元素的含量,求出干扰系数,然后进行人工扣除或计算机自动扣除。
- 干扰系数 K_i 按式(D.1)计算:

$$K_i = \frac{Q' - Q}{Q_i} \dots\dots\dots (D.1)$$

式中:

Q' ——干扰元素和待测元素的含量,单位为毫克每千克(mg/kg);

Q ——待测元素的含量,单位为毫克每千克(mg/kg);

Q_i ——干扰元素的含量,单位为毫克每千克(mg/kg)。

D.2 非光谱干扰

非光谱干扰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。物理干扰一般由样品的粘滞程度及表面张力变化而致,当样品中含有大量可溶盐或酸度过高,都会对测定产生干扰,消除此类干扰的方法是将样品稀释。对非光谱干扰的校正可采用内标法,它可有效抑制基体干扰。内标法是在标准工作溶液与样品测试溶液中定量加入内标元素,通过测得溶液中待测元素强度与加入的内标元素强度的比值与标准工作溶液对应的浓度绘制校正工作曲线对样品进行定量。

中 华 人 民 共 和 国
国 家 标 准
工业废液处理污泥中铜、镍、铅、锌、
镉、铬等 26 种元素含量测定方法
GB/T 36690—2018

*

中国标准出版社出版发行
北京市朝阳区和平里西街甲 2 号(100029)
北京市西城区三里河北街 16 号(100045)

网址: www.spc.org.cn

服务热线: 400-168-0010

2018 年 9 月第一版

*

书号: 155066 · 1-60658

版权专有 侵权必究



GB/T 36690-2018