

中华人民共和国国家标准

固体废物 铜、锌、铅、镉的测定
原子吸收分光光度法

GB/T 15555.2—1995

Solid waste—Determination of copper, zinc, lead, cadmium—
Atomic absorption spectrometry

本标准包括两个方法:直接吸入火焰原子吸收法, KI-MIBK 萃取火焰原子吸收法。

第一篇 直接吸入火焰原子吸收法

1 主题内容与适用范围

1.1 本标准规定了测定固体废物浸出液中铜、锌、铅、镉的直接吸入火焰原子吸收分光光度法。

1.2 本标准方法适用于固体废物浸出液中铜、铅、锌和镉的测定。

1.2.1 测定范围

元素	测定范围, mg/L
Cu	0.08~4.0
Zn	0.05~1.0
Pb	0.30~10
Cd	0.03~1.0

1.2.2 干扰

当钙的浓度高于 1 000 mg/L 时,抑制镉的吸收;钙浓度为 2 000 mg/L 时,信号抑制达 19%。铁的含量超过 100 mg/L 时,抑制锌的吸收。当样品中含盐量很高、分析谱线波长又低于 350 nm 时,出现非特征吸收,如高浓度钙产生的背景吸收使铅的测定结果偏高。硫酸对铜、锌、铅的测定有影响,一般不能超过 2%。故一般多使用盐酸或硝酸介质。

2 原理

将试液直接喷入火焰,在空气-乙炔火焰中,铜、锌、铅、镉的化合物解离为基态原子,并对空心阴极灯的特征辐射谱线产生选择性吸收。在给定条件下,测定铜、锌、铅、镉的吸光度。

3 试剂

除非另有说明,均使用符合国家标准或专业标准的试剂,去离子水或同等纯度的水。

3.1 硝酸(HNO₃), ρ=1.42 g/mL, 优级纯。

3.2 硝酸(1+1), 用(3.1)配制。

3.3 硝酸(0.2%), 用(3.1)配制。

3.4 硝酸(0.4%), 用(3.1)配制。

3.5 金属标准贮备液, 1.000 g/L。

国家环境保护局 1995-03-28 批准
国家技术监督局

1996-01-01 实施

分别称取 1.000 0 g 光谱纯金属铜、锌、铅、镉,用 20 mL 硝酸(3.2)溶解后,用水定容至 1 000 mL。

3.6 金属混合标准溶液

用铜、锌、铅、镉的标准贮备溶液(3.5)和硝酸溶液(3.3)配制成含铜 20.0 mg/L、锌 10.0 mg/L、铅 40.0 mg/L、镉 10.0 mg/L 的混合标准溶液。

3.7 抗坏血酸(1%):用时现配。

4 仪器

4.1 原子吸收分光光度计。

4.2 铜、锌、铅、镉空心阴极灯。

4.3 乙炔钢瓶或乙炔发生器。

4.4 空气压缩机,应有除水、除油和除尘装置。

4.5 仪器参数:可根据仪器说明书要求自己选择测试条件。一般仪器的使用条件如表 1 所示。

表 1 一般仪器使用的条件

元 素	铜	锌	铅	镉
测定波长, nm	324.7	213.8	283.3	228.8
通带宽度, nm	1.0	1.0	2.0	1.3
火焰性质	贫燃	贫燃	贫燃	贫燃
其他可选谱线, nm	327.4, 225.8	307.6	217.0, 261.4	326.2

5 步骤

5.1 样品的保存:浸出液如不能很快进行分析应加浓硝酸(3.1)达 1%,时间不要超过一周。

5.2 空白试验

用水代样品,采用和样品相同的步骤和试剂,在测定试料的同时测定空白值。

5.3 校准曲线的绘制

参考表 2 在 50 mL 容量瓶中,用 HNO₃ 溶液(3.3)稀释混合标准溶液(3.6),配制至少 4 个工作标准溶液,其浓度范围应包括试料中铜、锌、铅、镉的浓度。

表 2 标准系列配制和浓度

混合标准液加入体积, mL	0.00	0.50	1.00	2.00	3.00	5.00
工作标准溶液的浓度, mg/L Cd	0.00	0.10	0.20	0.40	0.60	1.00
工作标准溶液的浓度, mg/L Cu	0.00	0.20	0.40	0.80	1.20	2.00
工作标准溶液的浓度, mg/L Pb	0.00	0.40	0.80	1.60	2.40	4.00
工作标准溶液的浓度, mg/L Zn	0.00	0.10	0.20	0.40	0.60	1.00

按所选择的仪器工作参数调好仪器,用硝酸溶液(3.3)调零后,由低浓度到高浓度为顺序测量每份溶液的吸光度,用测得的吸光度和相对应的浓度绘制标准曲线。

5.4 测定

在测量标准溶液的同时,测量空白和试料。根据扣除空白后试料的吸光度,从校准曲线查出试料中铜、铅、锌、镉的浓度。测定钙渣浸出液,为减少钙的干扰,须将浸出液适当稀释。测定铬渣浸出液中铅时,除适当稀释浸出液外,为防止铅的测定结果偏低,在 50 mL 的试液中加入抗坏血酸(3.7)5 mL 将六价

铬还原成三价铬,以免生成铬酸铅沉淀。当样品中硅的浓度大于 20 mg/L 时,加入钙 200 mg/L,以免锌的测定结果偏低。

在测定试样的过程中,要定时复测空白和工作标准溶液,以检查基线的稳定性和仪器灵敏线是否发生了变化。

5.5 标准加入法

当样品组成复杂或成分不明时,应制作标准加入法曲线,用以考查样品是否宜用校准曲线法。

在 5 支编号的 50 mL 容量瓶中分别加入 5~10 mL(视铜、铅、锌、镉的含量而定)浸出液,并加入 0.00、0.50、1.00、1.50、3.00 mL 混合标准溶液(3.6),用硝酸(3.4)稀释至 50 mL。用测得的吸光度和相应的加入标准溶液的浓度,与(5.3)在同一座标上绘制标准加入法的工作曲线。

如果两条工作曲线平行,则说明可用标准曲线法直接测定样品;如果两条线相交,说明试样基体存在干扰。应采用标准加入法、萃取-火焰原子吸收法,或者将试样适当稀释后再进行测定。

6 结果的表示

浸出液中(Cu,Zn,Pb,Cd)浓度 c 按下式计算:

$$c(\text{mg/L}) = c_1 \times \frac{V_0}{V} \dots\dots\dots (1)$$

式中: c_1 —— 被测试样中金属离子的浓度,mg/L;

V_0 —— 制样时定容体积,mL;

V —— 试料的体积,mL。

7 精密度和准确度

7.1 可以参考国家标准 GB 7475。

7.2 室内对含铜 0.185 mg/L、铅 1.10 mg/L、锌 0.159 mg/L、镉 0.10 mg/L 的浸出液进行了六次平行测定,其相对标准偏差为 1.3%、3.8%、5.2%、1.0%。

两个实验室在含铅 2.30 mg/L、含镉 0.38 mg/L 的尾矿渣浸出液中加入铅 1.00 mg/L、镉 0.20 mg/L,回收率分别为 97.6%~98.3%、94.5%~102.4%;在含铜 0.64 mg/L、锌 0.43 mg/L 的废渣浸出液中,加入铜 0.50 mg/L、锌 0.4 mg/L,回收率分别为 97.7%~104.0%、103.8%~107.9%。

第二篇 KI-MIBK 萃取火焰原子吸收法

8 主题内容与适用范围

8.1 本标准规定了测定固体废物浸出液中微量铅和镉的碘化钾-甲基异丁基甲酮(KI-MIBK)萃取火焰原子吸收分光光度法。

8.2 本标准方法适用于固体废物浸出液中铅和镉的测定。

8.2.1 测定范围

元素	测定范围, $\mu\text{g/L}$
Pb	10~80
Cd	1~50

8.2.2 干扰

当样品中存在能与铅、镉形成比和 KI 更为稳定络合物的络合剂时,则需将其氧化分解后再进行测定。

9 原理

在约 1% 的 HCl 介质中, Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 、与 I^- 形成离子缔合物,在 HCl 浓度达 1%~2%,KI 为

0.1 mol/L时, MIBK 对于 Pb、Cd 的萃取率分别在 99.4%和 99.3%以上。将 MIBK 相吸入火焰, 进行原子吸收法测定。

10 试剂

除非另有说明, 均使用符合国家标准或专业标准的试剂, 去离子水或同等纯度的水。

10.1 盐酸(HCl), 优级纯。

10.2 盐酸 1+1, 用(10.1)配制。

10.3 盐酸 0.2%, 用(10.1)配制。

10.4 抗坏血酸($C_6H_8O_6$), 优级纯, 10%水溶液。

10.5 铅、镉标准储备溶液: 1.000 mg/L;

分别称取 1.000 0 g 光谱纯金属铅、镉。用 20 mL 盐酸(10.2)溶解后, 水定容至 1 000 mL。此溶液每毫升分别含 1.00 mg 铅、镉。

10.6 铅、镉混合标准溶液: 铅 2.0 μ g/L, 镉 0.5 μ g/L;

用铅、镉的标准储备溶液(10.5)和盐酸溶液(10.3)逐级稀释配制而成。

10.7 碘化钾 2 mol/L: 称取 33.2 g 优级纯碘化钾溶于 100 mL 纯水中。

10.8 甲基异丁基甲酮(MIBK, $C_6H_{11}O$)水饱和溶液:

在分液漏斗中放入甲基异丁基甲酮和等体积的水, 振摇 1 min, 静置分层(约 3 min)后弃去水相, 上层的有机相待用。

11 仪器

11.1 原子吸收分光光度计。

11.2 铅、镉空心阴极灯。

11.3 乙炔钢瓶或乙炔发生器。

11.4 空气压缩机, 应有除水、除油和除尘装置。

11.5 仪器参数: 根据仪器说明书要求自己选择测试条件。一般仪器的使用条件如表 3 所示。

表 3 一般仪器使用的条件

元 素	铅	镉
测定波长, nm	283.3	228.8
通带宽度, nm	2.0	1.3
火焰性质	贫燃	贫燃
其他可选择谱线, nm	217.0, 261.4	326.1

12 步骤

12.1 样品保存: 浸出液如不能很快进行分析, 应加浓硝酸(3.1)酸化至 1%下保存, 时间不要超过一周。

12.2 空白试验: 用水代替样品, 采用和样品相同的步骤和试剂, 在测定试料的同时测定空白值。

12.3 校准

12.3.1 参考下表在 50 mL 容量瓶中, 用 HCl 溶液(10.3)将混合标准溶液(10.6)配制至少 5 个工作标准溶液, 其浓度范围应包括固体废物提取液中铅、镉的浓度。

表4 标准系列配制和浓度

混合标准溶液体积, mL	0	0.50	1.00	2.00	3.00	4.00
Pb 标准系列含量, μg	0	1.00	2.00	4.00	6.00	8.00
Cd 标准系列含量, μg	0	0.25	0.50	1.00	1.50	2.00

在编号的 50 mL 具塞比色管中,分别加入(12.3.1)的工作标准溶液 10 mL。在另外的比色管中分别加入适量浸出液(例如 5~20 mL,视其 Pb、Cd 的含量而定)。以及相应的空白试样。

12.3.2 萃取:在上述每支比色管中分别加入抗坏血酸(10.4)2.0 mL, HCl(10.2)0.5 mL, KI 溶液(10.7)2.5 mL,定容至 50 mL,加塞摇匀。准确加入 5 mL 水饱和的甲基异丁基甲酮(10.8),振摇 1 min,打开塞子放气后再将塞子盖好,静置分层。

12.3.3 测定:根据最佳条件调节火焰,吸入 MIBK 后调节好仪器零点。顺次序吸入空白、工作标准系列和试样空白和试料 MIBK(12.3.2)萃取相,测定吸光度。

用测得的吸光度值扣除空白后与相对应的浓度绘制校准曲线,并利用校准曲线查出试料中铅、镉的浓度。

13 结果的表示

浸出液中(Pb、Cd)浓度 c (mg/L)按下式计算:

$$c(\text{mg/L}) = c_1 \times \frac{V_0}{V} \dots\dots\dots(2)$$

式中: c_1 —— 被测试料中铅、镉的浓度, mg/L;

V_0 —— 制样时定容体积, mL;

V —— 试料的体积, mL。

14 精密度和准确度

两个实验室测定含铅 0.03~0.06 mg/L、含镉 0.004~0.02 mg/L 的固体废物浸出液中镉和铅,其相对标准偏差($n=8$)分别为 2.8%~4.0%和 1.6%~2.3%,铅加标 0.05 mg/L,镉加标 0.005 mg/L 时的回收率分别为 94.0%~104%和 98.4%~102%。

附录 A
注 意 事 项
(参考件)

- A1 当测定某个试料的吸光度较大时,要先吸入 MIBK 冲洗原子化系统并调整仪器的零点,将试料用 MIBK 适当稀释后再进行测定。一般每测定 10 个试样后就要校正仪器的零点,并用一个中间浓度的标准溶液萃取液检查仪器的灵敏度的稳定情况。
- A2 应使用细内径的毛细吸管向火焰中吸入 MIBK,并应将乙炔流量适当调小,以保证吸入 MIBK 后火焰状态不变。
- A3 萃取时应避免日光直射并远离热源。
- A4 KI 往往空白较高,需要进行提纯处理,其手续如下:
在配制好的 KI 溶液中加入等体积的 HCl(10.3)摇匀后用 MIBK 萃取两次,弃去 MIBK, KI 溶液待用。提纯后的 KI 溶液的浓度稀释了一倍,宜注意。

附录 B
(补充件)

KI-MIBK 体系选择性好,能与 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 同时被萃取的还有 $\text{As}(\text{III})$ 、 Bi^{3+} 、 Hg^{2+} 、 In^{3+} 、 $\text{Te}(\text{II})$ 、 Sn^{2+} 、 $\text{Sb}(\text{III})$ 、 $\text{Sb}(\text{V})$ 、 Ag^+ 等,而这些离子在一般废物浸出液中含量不高,不会影响 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 的萃取,即使同时萃取进入 MIBK 相,也不会对测定产生影响。K、Na、Ca、Mg、Fe、Al 等常量元素不被萃取,能有效地消除这些基体成分的干扰。

注:浸出液的制备方法,参见 GB/T 15555.1—1995《固体废物 总汞的测定 冷原子吸收分光光度法》中的附录 B。

附加说明:

- 本标准由国家环保局科技标准司提出。
本标准由中国环境监测总站负责起草。
本标准主要起草人齐文启、刘京。
本标准委托中国环境监测总站负责解释。