

中华人民共和国国家标准

固体废物 总汞的测定
冷原子吸收分光光度法

GB/T 15555.1—1995

Solid waste—Determination of total mercury—
Cold atomic absorption spectrometry

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总汞的高锰酸钾-过硫酸钾消解冷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总汞的测定。
- 1.2.1 在最佳条件下(测汞仪灵敏度高,基线漂移及试剂空白值极小),当试样体积为 200 mL 时,最低检出浓度可达 0.05 $\mu\text{g/L}$ 。在一般情况下,测定范围为 0.2~50 $\mu\text{g/L}$ 。
- 1.2.2 干扰

碘离子浓度等于或大于 3.8 mg/L 时明显影响精密度和回收率。若有机物含量较高,规定的消解试剂最大量不足以氧化样品中的有机物,则方法不适用。

2 原理

在硫酸-硝酸介质及加热条件下,用高锰酸钾和过硫酸钾等氧化剂,将试液中的各种汞化合物消解,使所含的汞全部转化为二价无机汞。

用盐酸羟胺将过量的氧化剂还原,在酸性条件下,再用氯化亚锡将二价汞还原成金属汞。

在室温下通入空气或氮气,使金属汞气化,通入冷原子吸收测汞仪,在 253.7 nm 处测定吸光度值。

3 试剂

除非另有说明,分析时均使用符合国家标准,或专业标准的试剂。

- 3.1 无汞蒸馏水:二次重蒸馏水或电渗析去离子水可满足要求。也可将蒸馏水用优级纯盐酸酸化至 pH3,然后通过巯基棉纤维管(3.2)除汞。
- 3.2 巯基棉纤维除汞管:在内径 6~8 mm,长 100 mm 左右,一端拉细的玻璃管中,或 500 mL 分液漏斗放液管中,填充 0.1~0.2 g 巯基棉纤维(3.3),将待净化的试剂或蒸馏水以 10 mL/min 的速度流过 1~2 次即可除尽汞。
- 3.3 巯基棉纤维:于棕色广口瓶中,依次加入巯基乙酸(CH_2SHCOOH)100 mL、乙酸酐 60 mL、36% 乙酸 40 mL、浓 H_2SO_4 0.3 mL,充分混匀,冷却至室温后,加入 30 g 长纤维脱脂棉,使之浸泡完全,用水冷却,待反应热散去后,加盖放入 $40\pm 2^\circ\text{C}$ 的烘箱中 2~4 d 后取出。用砂芯过滤漏斗抽滤,用无汞重蒸馏水(3.1)充分洗涤至中性后,摊开于 $30\sim 35^\circ\text{C}$ 烘干,放于棕色广口磨口瓶中,避光,低温下保存待用。
- 3.4 硫酸(H_2SO_4), $\rho=1.84\text{ g/mL}$,优级纯。
- 3.5 硝酸(HNO_3), $\rho=1.42\text{ g/mL}$,优级纯。
- 3.6 盐酸(HCl), $\rho=1.19\text{ g/mL}$,优级纯。

国家环境保护局 1995-03-28 批准
国家技术监督局

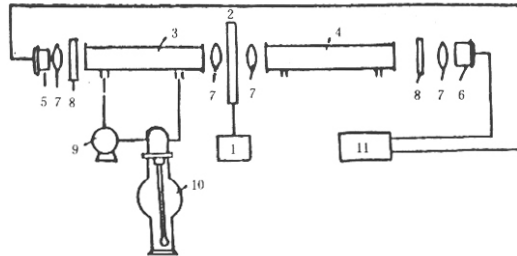
1996-01-01 实施

- 3.7 重铬酸钾($K_2Cr_2O_7$),优级纯。
- 3.8 高锰酸钾($KMnO_4$)溶液,5%:将50 g $KMnO_4$ (优级纯,若纯度达不到优级纯,要求重结晶提纯 $KMnO_4$)用水溶解后,定容至1 000 mL,贮于棕色瓶中。
- 3.9 过硫酸钾($K_2S_2O_8$)溶液,5%:将5 g 过硫酸钾溶于少量水中,定容至100 mL。现配现用。
- 3.10 盐酸羟胺($NH_2OH \cdot HCl$)溶液,20%:将20 g 盐酸羟胺用水溶解后稀释至100 mL。该溶液不可久贮。
- 3.11 氯化亚锡($SnCl_2$)溶液,20%:将20 g $SnCl_2$ 加入20 mL HCl (3.6)中,微微加热溶解,冷却后用水稀释至100 mL。以2.5 L/min的流速通入氮气约2 min除汞,加几颗锡粒密塞保存。
- 3.12 经碘化处理的活性炭:称取1份重量碘、2份重量碘化钾和20份重量水,在烧杯中制成溶液,加入约10份重量的粒状活性炭(工业用, $\phi 3$ mm,长3~7 mm),用力搅拌至溶液脱色后,用G1号砂芯漏斗滤出活性炭,在约105℃烘干1~2 h,备用。
- 3.13 汞标准固定液(称固定液),0.5 g/L:将0.5 g 重铬酸钾(3.7)溶于950 mL水中,再加入50 mL HNO_3 (3.5)。
- 3.14 稀释液:将重铬酸钾(3.7)0.2 g溶于900 mL水中,加入 H_2SO_4 (3.4)28 mL,冷却后定容至1 000 mL。
- 3.15 汞标准贮备液,100 $\mu g/mL$:称取在硅胶干燥器中放置过夜的氯化汞($HgCl_2$)0.135 4 g,用固定液(3.13)溶解后转移至1 000 mL容量瓶中,再用固定液定容,摇匀。
- 3.16 汞中间标准溶液,10 $\mu g/mL$:吸取汞标准贮备液(3.15)10.0 mL,用固定液(3.13)定容至100 mL。
- 3.17 汞标准使用溶液,0.10 $\mu g/mL$:吸取汞标准中间液(3.16)10.0 mL,用固定液(3.13)定容至1 000 mL,摇匀。于室温下阴凉处保存。通常可使用3个月。
- 3.18 变色硅胶:干燥用。
- 3.19 洗液:将10 g 重铬酸钾溶于9 L 蒸馏水中,加入1 000 mL HNO_3 。

4 仪器

一般实验室器皿及下列专用仪器及器材:

- 4.1 测汞仪。
- 4.2 汞还原器,容积分别有25、50、100 mL,具有磨口,带有莲蓬形多孔吹气头的翻气瓶。
- 4.3 U形管, $\phi 15 \times 110$ mm,内填60~80 mm的普通粒状变色硅胶(3.18)。
- 4.4 三通阀。
- 4.5 汞吸收装置:250 mL 玻璃制干燥塔,内填经碘化处理的活性炭(3.12)。仪器的净化系统,可根据不同测汞仪的特点及具体条件进行连接。更换U形管中的硅胶。



双光束冷原子吸收测汞仪示意图

1—汞灯电源；2—汞灯；3—工作吸收池；4—参比吸收池；
5—工作光敏器件；6—参比光敏器件；7—透镜片；8—滤色片；
9—循环泵；10—还原瓶；11—放大器及数显

5 步骤

5.1 样品的保存：采用表面光洁的硬质玻璃容器，在接收浸出液的器皿中应预先加入适量的固定液（3.13）。样品应在 40℃ 下保存，最长不超过 28 天。

5.2 试样的制备：本法推荐用高锰酸钾-过硫酸钾消解处理试样。

移取 10~50 mL 试液（视其中汞含量而定）于 125 mL 的锥形瓶中，若取样量不足 50 mL 时，应补充适量无汞蒸馏水（3.1）至约 50 mL。依次加入硫酸（3.4）1.5 mL，高锰酸钾溶液（3.8）4 mL（如果在 5 min 内紫色褪去，应补充适量的高锰酸钾溶液，使溶液维持紫色不褪），4 mL 过硫酸钾溶液（3.9）。插入小漏斗，置于沸水中使试液在近沸状态保温 1 h（近沸保温法），取下冷却。或者向试液中加入数粒玻璃珠或者沸石，插入小漏斗，擦干瓶底，在电热板上加热煮沸 10 min（煮沸法）。取下冷却。

在临测定时，边摇边滴加盐酸羟胺溶液（3.10），直至刚好使过剩的高锰酸钾褪色及生成的二氧化锰全部溶解为止。转移入 100 mL 容量瓶中，用稀释液（3.14）定容。

5.3 空白试样：每分析一批试样，应同时用无汞蒸馏水代替浸出液试样，按上述试样处理（5.2）步骤，制备二份空白试样。

5.4 校准曲线的绘制

取 100 mL 容量瓶 8 个，准确吸取汞标准使用溶液（3.17）0、0.50、1.00、1.50、2.00、2.50、3.00 和 4.00 mL 注入容量瓶中，每个容量瓶中加入适量固定液补足至 4.0 mL，加稀释液至标线，摇匀。按（5.5）测量试样步骤逐一进行测量。

以经过空白校正的各测量值为纵坐标，以相应标准溶液的汞浓度（ $\mu\text{g/L}$ ）为横坐标绘制校准曲线。

5.5 测定：取出汞还原器吹气头，逐个吸取 10.0 mL 经（5.2）处理后的试样或空白溶液（5.3）注入汞还原器中，加入氯化亚锡（3.11）1 mL，迅速插入吹气头，将三通阀旋至“进样”处，使载气通入汞还原器，记下检测表头的最大读数或记录仪上的峰高。待指针或记录笔重新回零后，将三通阀旋至“校零”处，取出吹气头，弃去废液，用水冲洗汞还原器二次，再用稀释液洗涤一次（氧化可能残留的 Sn^{2+} ），仪器读数恢复至零，然后进行另一份试料的测定。

6 结果表示

浸出液中(汞)浓度 c ($\mu\text{g/L}$)按下式计算:

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

式中: c_1 —— 被测试料中汞的浓度, $\mu\text{g/L}$;

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 7468《水质 总汞的测定 冷原子吸收分光光度法》。

7.2 室内对汞含量为 $0.081 \mu\text{g/L}$ 的锑渣浸出液和汞含量为 $3.0 \mu\text{g/L}$ 铋渣浸出液, 分别平行测定 11 次, 其相对标准偏差分别为 3.9% 和 2.4%。对电镀污泥、尾矿渣、锑渣和砷钙渣等 8 种不同废渣浸出液进行加标试验(加标量为样品含量的 0.5~0.8 倍), 其回收率在 95%~103% 之间。

附录 A
注 意 事 项
(参考件)

- A1 当采用抽气或吹气法把汞蒸汽带入吸收池时,载气流速太大,会稀释吸收池内汞蒸汽浓度;太小,导致气化速度减慢,均会降低灵敏度。一般以 0.7~1.2 L/min 为宜。载气流量应恒定。
- A2 温度对测定灵敏度有影响。当室温低于 10℃ 时不利于汞的挥发,灵敏度较低。并注意标准溶液及试样溶液温度的一致性。
- A3 反应瓶体积和气液比对测定也有影响。反应瓶体积大小应根据测定试样体积而定。用抽气或吹气鼓泡法进样时,气液比以 2:1~3:1 最好。经验证明气液比大时,灵敏度有增加的趋势。
- A4 在氯化亚锡溶液中加入锡粒,是为了防止其氧化成高价锡而失效。
- A5 用盐酸羟胺还原高锰酸钾会产生氯气,必须放置数分钟使氯气逸失,以免干扰汞的测定。
- A6 汞容易被吸附在仪器壁及导气管上,联结导管宜用塑料导管而不用橡皮管,所用器皿应充分洗涤。尤其反应瓶内壁及鼓气头上常沾有少量的 Sn(OH)₂ 白色沉淀物,它极易吸附汞,在连续测定中会使测定值越来越低。每测定 5~10 个样,必须用热的稀硝酸冲洗。
- A7 为了工作曲线的稳定,绘制时可采用平行样测定。
- A8 试剂中的汞及在紫外区有吸收的挥发性杂质,可预先通净化空气或氮气除去。
- A9 双光束冷原子吸收测汞仪精密度高,可克服电压波动、光源不稳定的影响,还可以克服环境气氛等因素的影响。

附录 B
浸出液的制备方法
(补充件)

固体废物浸出试验方法标准正在制定中,本法及以下各方法所用的浸出液,先按以下方法制备。待国家标准颁布后,再按国家所颁布的固体废物浸出试验方法标准制备浸出液。

B1 仪器和材料

- B1.1 蒸馏水或去离子水。
- B1.2 混合容器:容积为 2 L 的带密封塞的高密聚乙烯瓶。
- B1.3 振荡器:往复式水平振荡器。
- B1.4 过滤装置:市售成套玻璃砂芯过滤器,纤维滤膜(孔径 $\phi 0.45 \mu\text{m}$)。

B2 浸出步骤

- B2.1 称取 100 g 试样(以干基计),置于浸取用的混合容器中,加水 1 L(包括试样的含水量)。
- B2.2 将浸取用的混合容器垂直固定在振荡器上,调节振荡频率为 110 ± 10 次/min,振幅为 40 mm,在室温下振荡 8 h,静置 16 h。
- B2.3 通过过滤装置分离固液相,并立即测定滤液的 pH 值。滤液应尽快分析,或者按规定分析方法的要求妥善保护贮存浸出液。

注:当采集的固体废物中干固体的含量小于 0.5% (m/m) 时,则不经过浸出可以直接取样分析。如果固体废物为多相,干固体的含量多于 0.5% (m/m),可分离固液相,固相风干磨碎(应能通过 $\phi 5 \text{ mm}$ 的筛孔),然后浸取。液相如果和浸出液相容,可合并混均后分析。如果液相和浸出液不相容,则各自计量体积后分别进行分析。

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。

本标准委托中国环境监测总站负责解释。