



工业固体废物有害特性试验 与监测分析方法 (试行)

工业固体废物有害特性试验与监测分析方法编写组 编著

中国环境科学出版社

工业固体废物有害特性试验 与监测分析方法（试行）

工业固体废物有害特性试验
与监测分析方法编写组 编著

中国环境科学出版社

1986

内 容 简 介

本书分三章介绍了工业固体废物有害特性试验与监测分析方法，第一章简要地叙述了有害废物的管理概况及样品的采集和制备；第二章介绍了固体废物有害特性的鉴别方法；第三章汇集了十四项共四十个分析方法。书末附表选录了美国EPA对各种有害废物的规定、编码。

本书是环境保护各级监测站、科研所、各工矿企业从事环境监测的分析工作者必备书籍，亦可供大专院校有关师生参考。

工业固体废物有害特性试验 与监测分析方法（试行）

工业固体废物有害特性试验
与监测分析方法编写组 编著

责任编辑 吴淑岱

中国环境科学出版社出版

北京右安门外大街201号

河北省香河县印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

1986年11月第 一 版 开本：787×1092 1/32

1986年11月第一次印刷 印张：5 5/16

印数：0001—20,000 字数：123,000

统一书号：13239·0050

定价：1.15元

国家环境保护局文件

(86)环监字第114号

关于颁发《工业固体废物有害特性试验与监测分析方法》(试行)的通知

各省、自治区、直辖市、国务院各部门环保局(办)：

进行工业固体废物的污染控制与监督管理，首先必须对其有害特性制订监测方法。为此，我局组织中国环境监测总站、清华大学等十五个单位，组成了方法编写组。经过一年的调查和试验研究，编写了《工业固体废物有害特性试验与监测分析方法(试行)》，现印刷出版，作为环境监测统一分析方法。由于这项工作基础薄弱，缺乏经验，以及受某些条件的局限，各地各部门可酌情先开展固体废物浸出毒性、腐蚀性的试验与监测，进行工业固体废物调查，列表登记等工作，有条件的单位可逐步开展其它特性的试验与监测。望各地在试行过程中，注意总结经验，将修改意见寄给我们，以便进一步修订、完善。

一九八六年四月十日

编写组成员单位

1. 中国环境监测总站
2. 清华大学核能研究所
3. 湖北省环境监测中心站
4. 沈阳市环境监测中心站
5. 兵器部第五环境保护研究所
6. 河南省环境保护科学研究所
7. 沈阳矿冶研究所
8. 成都市环境监测中心站
9. 株洲市环境监测中心站
10. 沈阳环境科学研究所
11. 烟台市环境监测中心站
12. 中国预防医学中心卫生研究所
13. 株洲市卫生防疫站
14. 华南环境科学研究所
15. 成都科技大学环境监测教研室

注：本书前两章按节署执笔人名，第三章按方法署执笔人名

前 言

工业废渣数量大、种类多、成分复杂。有害工业固体废物是指那些能对人体健康和环境造成现实性或潜在性危害的废物，它们也是空气、水体及土壤的二次污染源。因此，加强有害固体废物的监测、监督与立法管理，是环境保护工作的重要任务之一。工业废渣有害特性的鉴别是制定和执行工业废物的污染控制法规与标准的基础。

我国对工业固体废物环境管理起步较晚，为了加强环境管理，正在制订固体废物环境管理法规和标准。为此，制订统一的工业固体废物监测方法已经刻不容缓。国家环保局于1984年11月，成立了由中国环境监测总站任组长，清华大学核能所任副组长，有十五个单位参加的《工业固体废物有害特性试验与监测分析方法》编写组。编写组分工采集了三十多种固体废物，并对其有害特性的试验与监测分析方法进行了研究和验证，经过近一年的工作。1985年11月，国家环保局固体废物管理处和监测处召开了编制组会议，编制了《工业固体废物有害特性试验与监测分析方法（试行）》，提供给全国工业污染源调查和工业固体废物监测工作者试用。

由于这方面的工作基础薄弱，编写时间较短，本方法还存在不少不足之处，特别是在采集有代表性的样品方面，还有待编制相应的规定。因此，除编制组继续进行工作外，热忱地期望全国各地、各部门的专业工作者，将试用的经验和问题告诉我们，以便使此方法得到进一步的修改、补充和完善。

本方法最后由中国环境监测总站魏复盛、王素芳同志进

行整理和审定。

对于一切关心、支持这项工作的单位和个人表示衷心的感谢。

国家环境保护局固体废物管理处、监测处

一九八六年四月十日

目 录

第一章 一般介绍.....	(1)
第一节 概论.....	(1)
第二节 编写说明.....	(6)
第三节 样品的采集和制备.....	(6)
第二章 有害特性的鉴别方法.....	(13)
第一节 急性毒性的初筛试验方法.....	(13)
第二节 易燃性的试验方法.....	(14)
第三节 腐蚀性的试验方法.....	(17)
第四节 反应性的试验方法.....	(19)
第五节 遇水反应性的试验方法.....	(28)
第六节 浸出毒性试验.....	(39)
第三章 浸出毒性的监测分析方法.....	(41)
第一节 汞.....	(41)
第二节 镉.....	(51)
第三节 砷.....	(62)
第四节 铬.....	(73)
第五节 铅.....	(78)
第六节 铜.....	(80)
第七节 锌.....	(85)
第八节 镍.....	(88)
第九节 锑.....	(91)
第十节 铍.....	(97)
第十一节 氟化物.....	(102)
第十二节 氰化物.....	(111)
第十三节 硫化物.....	(118)
第十四节 硝基苯类化合物.....	(126)

附 录.....(138)

附表 1 非特殊来源的有害废物

附表 2 特殊来源的有害废物

附表 3 急性毒性物质

附表 4 毒性物质

附表 5 一些元素的国际原子量

附表 6 主要试剂的分子量和当量

附表 7 几种酸、氨水的近似比重和浓度

附表 8 金属氢氧化物沉淀时的pH值

参考资料.....(160)

第一章 一般介绍

第一节 概 论

一 有害废物的管理概况

随着生产的发展和人类生活水平的提高，固体废物排放量日渐增多，其中有害废物对环境造成的危害业已成为世界公认的严重问题之一。有害废物在环境中任意排放或者处置不当，除造成燃烧、起火、爆炸以及直接地污染水体、大气外，还常常影响土壤和地下水的质量，酿成持久而无法治理的严重后果。例如，美国的“拉福运河公害事件”，就是由于五十年代初，一些化工厂利用拉福运河废河谷填埋废物，十几年后，陆续发生了井水变臭、儿童畸型、人患怪病等，造成当地居民纷纷搬迁，使该地区成了无人居住的“禁区”。我国锦州某厂五十年代堆放铬渣的地方，数年后使20多平方公里范围内的水质均遭六价铬污染，七个自然村的1800口井水不能饮用。为了保护环境，许多国家都加强了管理工作。美国1965年制订了“固体废物处理法”，1970年修订为“资源保护法”，1976年进一步修订为“资源保护回收法”。七十年代后，美国、法国、日本、联邦德国、荷兰、瑞典等国均制订了管理法规。联合国环境署也设置了潜在有毒化学品登记中心，并把清除环境中的有害废物列为全球性的环保任务。1983年开始组织制订“有害废物管理指南”，1985年12月初步定稿（不包括放射性废物）。我国环保工作起步较晚，目前对工业有害废渣尚未进行专门管理，其对环境造成的污染和破坏还没有得到有效的控制。为了保障人民群众的

健康和推进四个现代化建设，需要从我国的国情出发，从强化环境管理入手加强环境保护工作。实行环境监测是管理有害废物的重要一环。

二 有害废物的定义和鉴别

固体废物是指人类生产和生活活动中丢弃的固体和泥状物质。固体废物的分类方法很多，按性质可分为有机物和无机物；按形状可分为固体的和泥状的；按来源可分为工业的、生活的、农业的等等。为了便于管理，经常采用按来源分类的方法。

在固体废物中，凡对人体健康或者环境造成危害或产生潜在危害的统称为有害固体废物。为了便于管理，一般是按其是否具有急性毒性、易燃性、腐蚀性、反应性、放射性和浸出毒性来进行判定，凡具有其中一种或者一种以上特性者即可称为有害固体废物。

美国对有害废物的定义和鉴别标准如表1-1所示。

参考国外有关资料，我国对有害特性的定义如下：

1. 急性毒性：能引起小鼠（大鼠）在48h内死亡半数以上者。并参照制定有害物质卫生标准的实验方法，进行半致死剂量（ LD_{50} ）试验，评定毒性大小。

2. 易燃性：含闪点低于60℃的液体，经摩擦或吸湿和自发的变化具有着火倾向的固体，着火时燃烧剧烈而持续，以致在管理期间会引起危险。

3. 腐蚀性：含水废物，或本身不含水但加入定量水后的浸出液的 $pH \leq 2$ ，或 $pH \geq 12.5$ 的废物；或最低温度为55℃，对钢制品的腐蚀深度大于0.64cm/a的废物。

4. 反应性：当具有下列特性之一者，

（1）不稳定，在无爆震时就很容易发生剧烈变化；

表 1-1 美国有害废物的定义及鉴别标准

序号	有害废物的特性及其定义	鉴别值
1	易燃性 闪点低于定值,或经过摩擦、吸湿、自发的化学变化有着火的趋势;或在加工、制造过程中发热,在点燃时燃烧剧烈而持续,以致管理期间会引起危险。	美国ASTM法,闪点低于60°C
2	腐蚀性 对接触部位作用时,使细胞组织、皮肤有可见性破坏或不可治愈的变化;使接触物质发生质变,使容器泄漏。	PH>12.5,或<2的液体;在55.7°C以下时对钢制品腐蚀率大于0.64cm/a
3	反应性 通常情况下不稳定,极易发生剧烈的化学反应,与水猛烈反应,或形成可爆炸性的混合物,或产生有毒的气体,臭气,含有氰化物或硫化物;在常温、常压下即可发生爆炸反应,在加热或有引发源时可爆炸,对热或机械冲击有不稳定性。	
4	放射性 由于核变,而能放出 α 、 β 、 γ 射线的废物中放射性同位素量超过最大允许浓度	镭226 (Ra226) 浓度等于或大于10微居里/克废物
5	浸出毒性 在规定的浸出或萃取方法的浸出液中,任何一种污染物的浓度超过标准值。污染物指:镉、汞、砷、铅、铬、硒、银、六氯化苯、甲基氯化物、毒杀芬2,4-D和2,4,5-T等	美国EPA/EP法试验,超过饮用水100倍
6	急性毒性 一次投给试验动物的毒性物质,半致死量(LD ₅₀)小于规定值的毒性。	美国国家安全卫生研究所法试验:口服毒性LD ₅₀ ≤50mg/kg体重;吸入毒性LD ₅₀ ≤mg/l;皮肤吸收毒性LD ₅₀ ≤200mg/kg体重

续表

序号	有害废物的特性及其定义	鉴别值
7	水生生物毒性 用鱼类试验, 常用96h半数 (TLm96) 受试鱼死亡的浓度值小于定值	TLm < 1000ppm (96h)
8	植物毒性	半抑制浓度 TLm50 < 1000mg/l
9	生物积蓄性 生物体内富集某种元素或化合物达到环境水平以上, 试验时呈阳性结果。	阳性
10	遗传变异性 由毒物引起的有丝分裂或减数分裂细胞的脱氧核糖核酸或核糖核酸的分子变化产生致癌、致变、致畸的严重影响。	阳性
11	刺激性 使皮肤发炎	使皮肤发炎 ≥ 8级

- (2) 和水剧烈反应;
- (3) 能和水形成爆炸性混合物;
- (4) 和水混合会产生毒性气体、蒸汽或烟雾;
- (5) 在有引发源或加热时能爆震或爆炸;
- (6) 在常温、常压下易发生爆炸或爆炸性反应;
- (7) 根据其他法规所定义的爆炸品。

5. 放射性: 含有天然放射性元素的废物, 比放射性大于 $1 \times 10^{-7} \text{Ci/kg}$ 者; 含有人工放射性元素的废物或者比放射性 (Ci/kg) 大于露天水源限制浓度的10—100倍 (半衰期 > 60d) 者。

6. 浸出毒性: 按本材料第二章第六节规定的浸出方法进行浸取, 当浸出液中有一种或者一种以上有害成份的浓度超过表1-2所示鉴别标准的物质。

表 1-2 有色金属工业固体废物浸出毒性鉴别标准

序号	项 目	浸出液的最高容许浓度, mg/l
1	汞及其无机化合物	0.05 (按Hg计)
2	镉及其化合物	0.3 (按Cd计)
3	砷及其无机化合物	1.5 (按As计)
4	六价铬化合物	1.5 (按Cr ⁶⁺ 计)
5	铅及其无机化合物	3.0 (按Pb计)
6	铜及其化合物	50 (按Cu计)
7	锌及其化合物	50 (按Zn计)
8	镍及其化合物	25 (按Ni计)
9	铍及其化合物	0.1 (按Be计)
10	氟化物	50 (按F计)

注：我国目前尚没有统一的有害废物鉴别标准，只是在《有色金属工业固体废物污染控制标准》中对浸出毒性等作了初步的规定。

从表1-1和表1-2中可以看出，美国规定的浸出毒性的判定标准大约为饮用水标准的100倍；而我国的标准大约为饮用水标准的50倍。两国规定的腐蚀性标准是相同的。

工业发达国家，特别是美国在大量科学实验和广泛调查研究的基础上，将有害废物列表，使涉及管理、治理的单位和工作人员都能方便地掌握。美国是按照有害废物成份、工艺加工过程以及来源的方式列表的，环保局（EPA）对各种有害废物都规定了编码，同时规定了几种主要有害特性的标记，以便于识别管理。几种主要特性的标记如下：

易燃性 (I)	急性毒性 (H)
腐蚀性 (C)	毒性 (T)
反应性 (R)	EP 毒性 (E)

由于我国对有害固体废物的管理刚刚起步，为了便于监测工作者尽快地了解主要的有害废物，作好监测的准备工作，我们将美国EPA（环境保护局）有害废物的列表在附

录中附表 1-4 里供大家参考。

(石青、王素芳执笔)

第二节 编写说明

本书所用试剂,除特别注明外,均为分析纯规格(配制标准溶液用基准或优级纯规格)。配制试剂或稀释溶液时,除特别说明外,均用蒸馏水或去离子水。在配制溶液时,如溶质为固体,其浓度以重量/体积百分比表示,即称取一定量(g)溶质,溶于溶剂中,再稀释至100ml。如溶质为液体,浓度以体积百分比表示,即量取一定量(ml)溶质,溶于溶剂中,再稀释至100ml。按体积比配制的溶液,用a+b表示,a为溶质的体积,b为溶剂的体积,例如(1+5)盐酸表示1份体积的浓盐酸溶于5份体积的蒸馏水中。

第三节 样品的采集和制备

一 样品的采集

(一) 采样工具

1. 尖头钢锹;
2. 钢尖镐(腰斧);
3. 采样铲(采样器);
4. 具盖采样桶或内衬塑料的采样袋。

(二) 采样程序

1. 根据固体废物批量大小确定应采的份样(由一批废物中的一个点或一个部位,按规定量取出的样品)个数。

2. 根据固体废物的最大粒度（95%以上能通过的最小筛孔尺寸）确定份样量。

3. 根据采样方法，随机采集份样，组成总样（如图 1-1 所示），并认真填写采样记录表。

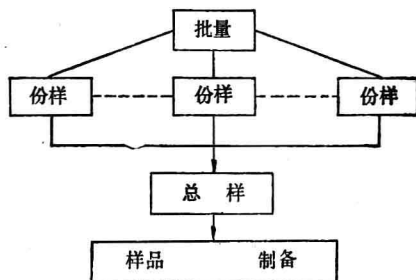


图 1-1 采样示意图

（三）份样数

按表 1-3 确定应采份样个数。

表 1-3 批量大小与最少份样数

批量大小（单位： 液体（kl） 固体（t））	最少份样个数
<5	5
5—50	10
50—100	15
100—500	20
500—1000	25
1000—5000	30
>5000	35

（四）份样量

按表 1-4 确定每个份样应采的最小重量。所采的每个份样量应大致相等，其相对误差不大于 20%。表中要求的采样铲容量为保证一次在一个地点或部位能取到足够数量的份样量。

表 1-4 份样量和采样铲容量

最大粒度 (mm)	最小份样重量 (kg)	采样铲容量 (ml)
>150	30	
100—150	15	16000
50—100	5	7000
40—50	3	1700
20—40	2	800
10—20	1	300
<10	0.5	125

流态的固体废物的份样量以不小于 100ml 的采样瓶（或采样器）所盛量为准。

（五）采样方法

1. 现场采样：在生产现场采样，首先确定样品的批量，然后按下式计算出采样间隔，进行流动间隔采样。

$$\text{采样间隔}(t) \leq \frac{\text{批量}(t)}{\text{规定的份样数}}$$

注意事项：采第一个份样时，不准在第一间隔的起点开始，可在第一间隔内任意确定。

2. 运输车及容器采样：在运输一批固体废物时，当车数不多于该批废物规定的份样数时，每车应采份样数按下式计算。当车数多于规定的份样数时，按表 1-5 选出所需最少的采样车数，然后从所选车中各随机采集一个份样。

$$\text{每车应采份样数} = \frac{\text{规定份样数}}{\text{车数}}$$

（小数应进为整数）

在车中，采样点应均匀分布在车厢的对角线上（如图 1-2 所示），端点距车角应大于 0.5m，表层去掉 30cm。

对于一批若干容器盛装的废物，按表 1-5 选取最少容器