UDC 628.4.04：543.062
Z 27

中华人民共和国国家标准

GB/T 15555.1～15555.12—1995

固体废物 浸出毒性测定方法

Solid waste—Determination of extraction procedure toxicity

1995-03-28发布 1996-01-01实施

国家环境保护局
国家技术监督局 发布

需要全本请访问 www.ertongbook.com

目　　录

GB/T 15555.1—1995　固体废物　总汞的测定　冷原子吸收分光光度法 ……（1）
GB/T 15555.2—1995　固体废物　铜、锌、铅、镉的测定　原子吸收分光光度法……（7）
GB/T 15555.3—1995　固体废物　砷的测定　二乙基二硫代氨基甲酸银分光光度法 ……（13）
GB/T 15555.4—1995　固体废物　六价铬的测定　二苯碳酰二肼分光光度法 ……（17）
GB/T 15555.5—1995　固体废物　总铬的测定　二苯碳酰二肼分光光度法 ……（21）
GB/T 15555.6—1995　固体废物　总铬的测定　直接吸入火焰原子吸收分光光度法 ……（25）
GB/T 15555.7—1995　固体废物　六价铬的测定　硫酸亚铁铵滴定法 ……（29）
GB/T 15555.8—1995　固体废物　总铬的测定　硫酸亚铁铵滴定法 ……（32）
GB/T 15555.9—1995　固体废物　镍的测定　直接吸入火焰原子吸收分光光度法 ……（35）
GB/T 15555.10—1995　固体废物　镍的测定　丁二酮肟分光光度法……（39）
GB/T 15555.11—1995　固体废物　氟化物的测定　离子选择性电极法……（43）
GB/T 15555.12—1995　固体废物　腐蚀性测定　玻璃电极法……（50）

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 μg/L。在一般情况下,测定范围为 0.2～50 μg/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±2℃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 30～35℃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),ρ=1.84 g/mL,优级纯。

3.5 硝酸(HNO_3),ρ=1.42 g/mL,优级纯。

3.6 盐酸(HCl),ρ=1.19 g/mL,优级纯。

国家环境保护局 国家技术监督局 1995-03-28 批准　　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 20g$SnCl_2$ 加入 20 mLHCl(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 经碘化处理的活性碳: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 份重量的粒状活性碳(工业用,ϕ3 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碳,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 μg/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 μg/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 μg/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 mLHNO_3。

4 仪器

一般实验室器皿及下列专用仪器及器材:

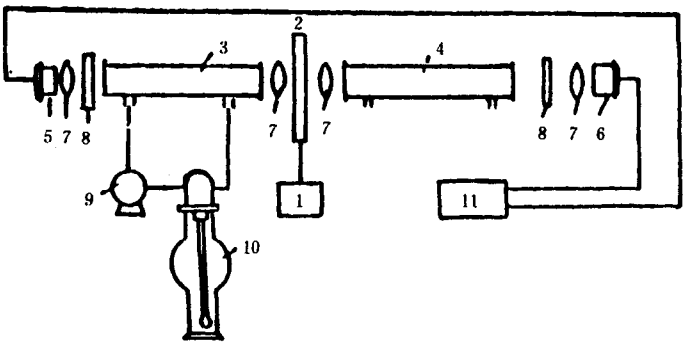
4.1 测汞仪。

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,ϕ15×110 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碳(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，应补加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，制备二份空白试料。

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)测量试料步骤逐一进行测量。

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(μg/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+})，仪器读数恢复到零，然后进行另一份试料的测定。

需要全本请访问 www.ertongbook.com

6 结果表示

浸出液中(汞)浓度 c (μg/L)按下式计算：

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

式中：c_1 ——被测试料中汞的浓度，μg/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 μg/L 的锑渣浸出液和汞含量为 3.0 μg/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。并要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 ϕ0.45 μm）。

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 ϕ5 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。

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(HNO_3)，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
国家技术监督局 1995-03-28 批准

1996-01-01 实施

需要全本请访问 www.ertongbook.com

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，应备有除水、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 HNO_3 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：

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

式中：c_1 ——被测试料中金属离子的浓度，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，μg/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、镉标准贮备溶液：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 μg/L，镉 0.5 μg/L：

用铅、镉的标准贮备溶液(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，应备有除水、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)配制成至少 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:

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

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 As(Ⅲ)、Bi^{3+}、Hg^{2+}、In^{3+}、Te(Ⅳ)、Sn^{2+}、Sb(Ⅲ)、Sb(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。

中华人民共和国国家标准

固体废物 砷的测定 二乙基二硫代氨基甲酸银分光光度法

GB/T 15555.3—1995

Solid waste—Determination of arsenic—Silver diethyldithiocarbamate spectrophotometric method

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砷用二乙基二硫代氨基甲酸银分光光度法。

1.2 本标准适用于固体废物浸出液中砷的测定。

1.2.1 试料量为 50 mL 时，用 5 mL 吸收液，10 mm 比色皿，检出限为 0.007 mg/L。测定上限浓度为 0.5 mg/L。

1.2.2 干扰

有锑、铋、硫离子共存时，有正干扰。

2 原理

在碘化钾与氯化亚锡存在下，使五价砷还原成三价砷。锌与酸作用产生新生态的氢，与三价砷作用生成砷化氢气体。此气体用二乙基二硫代氨基甲酸银-三乙醇胺氯仿溶液吸收，生成红色胶态银，在530 nm波长处测量吸收液的吸光度。

3 试剂

本标准所用试剂除另有说明外，均使用符合国家标准或专业标准的分析纯试剂和蒸馏水或同等纯度的水。

3.1 二乙基二硫代氨基甲酸银($C_5H_{10}NS_2Ag$)。

3.2 三乙醇胺〔$(HOCH_2CH_3)_3N$〕。

3.3 氯仿($CHCl_3$)。

3.4 硫酸(H_2SO_4)，ρ=1.84 g/mL。

3.5 盐酸(HCl)，ρ=1.19 g/mL。

3.6 无砷锌粒(10～20 目)。

3.7 碘化钾(KI)。

3.8 氯化亚锡($SnCl_2 \cdot 2H_2O$)。

3.9 三氧化二砷(As_2O_3，优级纯)。

3.10 硫酸溶液，1+1(V/V)：

取 50 mL 硫酸(3.4)，在不断搅拌下慢慢加入到 50 mL 水中，冷却后使用。

3.11 氯化亚锡溶液，40%(m/V)。

称取 40 g 氯化亚锡(3.8)，溶于 40 mL 盐酸(3.5)中，待溶液澄清后，用水稀释到 100 mL，加入数粒

国家环境保护局 国家技术监督局 1995-03-28 批准　　1996-01-01 实施

金属锡，于棕色瓶中保存。

3.12 碘化钾溶液，15%（m/V）。

称取 15 g 碘化钾(3.7)溶于水中，并稀释到 100 mL，于棕色瓶中保存。

3.13 氢氧化钠(NaOH)溶液，5 mol/L。贮存于聚乙烯瓶中。

3.14 醋酸铅溶液，10%（m/V）。

称取 10 g 醋酸铅[$Pb(CH_3COO)_2 \cdot 3H_2O$]，溶于水中，并用水稀释到 100 mL。

3.15 硫酸溶液，2 mol/L。

3.16 醋酸铅棉

称取 10 g 脱脂棉浸泡在 100 mL 醋酸铅溶液(3.14)中，0.5 h 后取出，挤去水分，在室温下自然凉干。

3.17 砷化氢吸收溶液

称取 0.25 g 二乙基二硫代氨基甲酸银(3.1)，用少量氯仿(3.3)溶成糊状，加入三乙醇胺(3.2) 2 mL，再用氯仿(3.3)稀释到 100 mL，用力振动使之溶解后，于暗处放置 24 小时，用定性滤纸过滤至棕色瓶中，在冰箱中保存。

3.18 砷标准贮备溶液，1 000.0 mg/L。

将三氧化二砷(3.9)于 110℃下烘 2 h，冷却后准确称取 0.132 0 g，用氢氧化钠溶液(3.13)2 mL 溶解后，加入硫酸溶液(3.15)10 mL，转移到 100 mL 容量瓶中，用水稀释到刻度，充分摇匀。

3.19 砷标准溶液，10.0 mg/L。

吸取 1.0 mL 砷标准溶液(3.18)于 100 mL 容量瓶中，用水稀释到刻度，充分摇匀。

3.20 砷标准使用溶液，1.0 mg/L。

吸取 10.0 mL 砷标准溶液(3.19)于 100 mL 容量瓶中，用水稀释到刻度，充分摇匀。

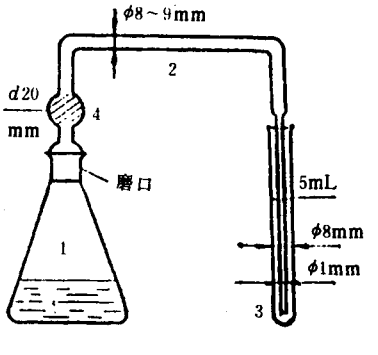
注：三氧化二砷为剧毒化学药品(俗称砒霜)，用时小心，切勿入口。

4 仪器

一般实验室用仪器及：

4.1 分光光度计；比色皿(10 mm)。

4.2 砷化氢发生装置(见下图)：



砷化氢发生与吸收装置图

1—三角瓶；2—导气管；3—吸收管；4—乙酸铅棉花

5 步骤

5.1 样品保存

制备好的浸出液置于玻璃瓶中，用硫酸(3.4)调节 pH＜2，于 4℃下保存，不要超过 7 d。

5.2 试料

取适量浸出液(含砷不超过 25 μg),于砷化氢发生瓶(图中 1)中,用水稀到 50 mL。

5.3 空白试验:在测定实际样品同时进行空白试验,所用试剂及用量均与测定(5.4)相同,包括预处理步骤。但用水取代试料。

5.4 测定

5.4.1 显色

5.4.1.1 向砷化氢发生瓶(图中 1)中加入硫酸溶液(3.10)8 mL,碘化钾溶液(3.12)5.0 mL;氯化亚锡溶液(3.11)2.0 mL,摇匀放置 10 min。

5.4.1.2 吸取砷化氢吸收溶液(3.17)5.0 mL,置于吸收管(图中 3)中,插入导气管,使其与发生瓶(图中 1)连接好。

5.4.1.3 加入 4 g 无砷锌粒(3.6)于砷化氢发生瓶(图中 1),立即将导气管与砷化氢发生瓶(图中 1)连接好,保证反应装置密闭不漏气。

5.4.1.4 在室温下反应 1 h,使砷化氢气体完全释放出来,加氯仿(3.3)于吸收管(图中 3)中,补充其吸收液体积到 5.0 mL 并混匀。

注:① 砷化氢是剧毒气体,整个反应在通风橱内或通风良好处进行。

② 在砷化氢完全释放以后,吸收管内的红色胶体溶液在 2.5 h 内是稳定的,应在这段时间内进行吸光度测定。

5.4.2 测量

用 10 mm 比色皿,以氯仿(3.3)为参比,在 530 nm 波长处测量吸收液(5.4.1.2)的吸光度,减去空白(5.3)试验的吸光度值,由所得的吸光度,从校准曲线(5.5.3)查得试样的含砷量(μg)。

5.5 校准曲线的绘制

5.5.1 制备标准工作溶液

于 8 个砷化氢发生瓶(图中 1)中,分别加入 0.0、1.00、2.50、5.00、10.00、15.00、20.00、25.00 mL 砷标准溶液(3.20),加水到 50 mL。

5.5.2 显色与测量

按测定(5.4)中所述步骤进行。

5.5.3 绘制校准曲线

减去空白试验(5.3)的吸光度,修正对应的每个标准溶液(5.5.1)的吸光度。以修正后的吸光度为纵坐标,与之对应的砷量为横坐标作图。

要经常绘制校准曲线,最好与被测试料同时绘制。

6 结果的表示

浸出液中砷的浓度 c (mg/L)按下式计算:

$$c = \frac{m}{V} \qquad \cdots\cdots(1)$$

式中:m ——于校准曲线上查得试料中的砷量,μg;

V ——试料体积,mL。

7 精密度和准确度

7.1 可参考 GB 7485《水质 总砷的测定 二乙基二硫代氨基甲酸银分光光度法》

7.2 对砷浓度为 1 535.1 mg/L 的浸出液 6 次平行测定的相对标准偏差为 0.23%。对含砷为 7.676 μg 的浸出液双样,各加如 5.00 μg 的标样,其加标回收率为 99.5%和 99.9%。

需要全本请访问 www.ertongbook.com