

中华人民共和国国家标准

GB/T 15555.1-1995

固体废物 总汞的测定

冷原子吸收分光光度法

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 $0.2\text{—}50 \mu\text{g/L}$ 。

1.2.2 干扰

碘离子浓度等于或大于 3.8mg/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，将试液内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 253.7nm 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 $\text{pH}3$ ，然后通过巯基棉纤维管（3.2）除汞。

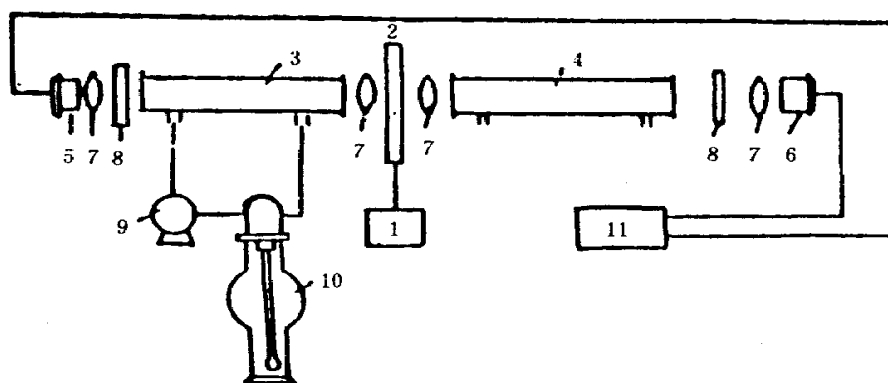
3.2 巯基棉纤维纤维除汞管：在内径 $6\text{—}8 \text{mm}$ ，长 100mm 左右，一端拉细的玻璃管中，或 500mL 分液漏斗双液管中，填充 $0.1\text{—}0.2 \text{g}$ 巯基棉纤维（3.3），将待净化的试剂或蒸馏水以 10mL/min 的速度流过1—2次即可除尽汞。

3.3 巯基棉纤维：于棕色广口瓶中，加入巯基乙酸（ CH_2SHCOOH ） 100mL 、乙酸酐 60mL 、 36% 乙酸 40mL 、浓 H_2SO_4 0.3mL ，充分混匀冷却至室温后，加入 30g 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 $2\text{—}4 \text{d}$ 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 $30\text{—}35^\circ\text{C}$ 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。
3. 7 重铬酸钾 ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$), 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 1000 mL, 贮于棕色瓶中。
3. 9 过硫酸钾 ($\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$) 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 ($\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$) 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, $\phi 3 \text{ mm}$, 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°C 烘干 1~2h, 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 1000 mL。
3. 15 汞标准贮备液, 100 g/mL: 称取在硅胶干燥器中放置过夜的氯化汞 (HgCl_2) 0.1354 g, 用固定液 (3. 13) 溶解后转移至 1000 mL 容量瓶中, 再用固定液定容, 摇匀。
3. 16 汞中间标准溶液, 10 $\mu\text{g/mL}$: 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 $\mu\text{g/mL}$: 吸取汞标准中间液 (3. 16) 10.0 mL, 用固定液 (3. 13) 定容至 1000 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 1000 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， $\phi 15 \times 110 \text{ mm}$ ，内填 60~80mm 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。

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($\mu \text{ g/L}$)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+})，仪器读数恢复到零，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：

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

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 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 $0.081 \mu\text{g/L}$ 的铈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, 其相对标准偏差为 3.9% 和 2.4%。对电镀污泥、尾矿渣、铈渣和砷渣等 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 $0.7\sim 1.2\text{L/min}$ 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°C 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 $\text{Sn}(\text{OH})_2$ 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 2L 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 1L (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 士 10 次 / min，振幅为 40mm，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 ϕ 5mm 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。