

中华人民共和国国家标准

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

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 1000 mg / L 时，抑制镉的吸收；钙浓度为 2000 mg / L 时，信号抑制达 19%。铁的含量超过 100 mg 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)， $\rho = 1.42 \text{ g / ml}$ ，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。

分别称取 1.0000 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 1000 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，应具备有除水、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 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 50ml 容量瓶中分别加入 5~10ml（视铜、锌、镉的含量而定）浸出液，并加入 0.00、0.50、1.00、1.50、3.00、混合标准溶液（3.6），用硝酸（3.4）稀释至 50ml。用测得的吸光度和相应的加入标准溶液的浓度，与（5.3）在同一坐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，说明试样基本存在干扰。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：

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

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 GB7475。

7.2 室内对含铜 0.185mg/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 0.38mg/L 的尾矿渣浸出液中加入铅 1.00 mg/L、镉 0.20mg/L，回收率分别为 97.6%~98.3%、94.5%~102.4%；在含铜 0.64mg/L、锌 0.43 mg/L 的废渣浸出液中，加入铜 0.50mg/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 0.1mol/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 1.0000 g 光谱纯金属铅、镉。用 20 ml 盐酸(10.2)溶解后, 水定容至 1000 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, $C_6H_{10}O$)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, μ g | 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剂 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、铜的浓度。

13 结果的表示

浸出液中(Pb、Cd)浓度 $c(\text{mg/L})$ 按下式计算:

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

式中: c_1 —— 被测试料中铅、铜的浓度, 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, 铜加标 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、Zn、Pb、Cd 同时被萃取的还有 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 同时 $\text{As}(\text{III})$ 、 Bi^{3+} 、 Hg^{2+} 、 In^{3+} 、 $\text{Te}(\text{III})$ 、 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 / T15555. 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。