

# 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、镉的吸收光度。

##### 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<sub>3</sub>)， $\rho = 1.42 \text{ g / ml}$ ，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 HNO<sub>3</sub> 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  $\mu$ g/L, 镉 0.5  $\mu$ 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, $\mu$ g	0	1.00	2.00	4.00	6.00	8.00

Cd 标准系列含量, $\mu\text{g}$	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  $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Zn}^{2+}$ 、 $\text{Pb}^{2+}$ 、 $\text{Cd}^{2+}$  同时 As (III)、 $\text{Bi}^{3+}$ 、 $\text{Hg}^{2+}$ 、 $\text{In}^{3+}$ 、Te(III)、 $\text{Sn}^{2+}$ 、Sb(III)、Sb(V)、 $\text{Ag}^+$ 等，而这些离子在一般废物浸出液中含量不高，不会影响  $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Zn}^{2+}$ 、 $\text{Pb}^{2+}$ 、 $\text{Cd}^{2+}$  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。