

中华人民共和国国家环境保护标准

HJ 751-2015

固体废物 镍和铜的测定 火焰原子吸收分光光度法

Solid Waste—Determination of Nickel and Copper—

Flame Atomic Absorption Spectrometry

(发布稿)

2015-08-21发布

2015-10-01实施

环 境 保 护 部 发 布

目 次

前 言.....	ii
1 适用范围.....	1
2 规范性引用文件.....	1
3 方法原理.....	1
4 干扰及消除.....	1
5 试剂和材料.....	1
6 仪器和设备.....	2
7 样品.....	2
8 分析步骤.....	3
9 结果计算与表示.....	4
10 精密度和准确度.....	5
11 质量保证和质量控制.....	5
12 废弃物的处理.....	6
13 注意事项.....	6
附录 A.....	7
(资料性附录).....	7
方法精密度和准确度.....	7
附录 B.....	8
(资料性附录).....	8
标准加入法.....	8
附录 C.....	9
(资料性附录).....	9
微波消解法.....	9

前 言

为贯彻《中华人民共和国环境保护法》和《中华人民共和国固体废物污染环境防治法》，保护环境，保障人体健康，规范固体废物中镍和铜的监测方法，制定本标准。

本标准规定了固体废物及固体废物浸出液中镍和铜的火焰原子吸收分光光度法。

本标准首次发布。

本标准附录 A、附录 B 和附录 C 为资料性附录。

本标准由环境保护部科技标准司组织制订。

本标准主要起草单位：南京市环境监测中心站。

本标准验证单位：泰州市环境监测中心站、常州市环境监测中心、苏州市环境监测中心站、镇江市环境监测中心站、江苏省理化测试中心、南京市自来水总公司水质监测中心。

本标准环境保护部 2015 年 8 月 21 日批准。

本标准自 2015 年 10 月 1 日起实施。

本标准由环境保护部解释。

固体废物 镍和铜的测定 火焰原子吸收分光光度法

警告：实验中高氯酸、硝酸、过氧化氢具有强氧化性和腐蚀性，盐酸、氢氟酸具有强挥发性和强腐蚀性，操作时应按规定要求佩戴防护用品，溶液配制及样品预处理过程应在通风橱中进行操作。

1 适用范围

本标准规定了测定固体废物和固体废物浸出液中镍和铜含量的火焰原子吸收分光光度法。

本标准适用于固体废物及固体废物浸出液中镍和铜的测定。

固体废物浸出液中镍和铜的方法检出限分别为 0.03 mg/L 和 0.02 mg/L，测定下限分别为 0.12 mg/L 和 0.08 mg/L；当试样质量为 0.5 g、消解后定容体积为 50.0 ml 时，固体废物中镍和铜全量测定的方法检出限分别为 3 mg/kg 和 3 mg/kg，测定下限分别为 12 mg/kg 和 12 mg/kg。

2 规范性引用文件

本标准内容引用了下列文件或其中的条款。凡是不注明日期的引用文件，其有效版本适用于本标准。

HJ/T 20 工业固体废物采样制样技术规范

HJ/T 298 危险废物鉴别技术规范

HJ/T 299 固体废物 浸出毒性浸出方法 硫酸硝酸法

HJ/T 300 固体废物 浸出毒性浸出方法 醋酸缓冲溶液法

HJ 557 固体废物 浸出毒性浸出方法 水平振荡法

3 方法原理

固体废物浸出液或固体废物经酸消解后，试样中镍和铜在空气-乙炔火焰中原子化，其基态原子分别对镍和铜的特征辐射谱线产生选择性吸收，其吸收强度在一定范围内与镍和铜的质量浓度成正比。

4 干扰及消除

4.1 低于 100 mg/L 的 Cu、Zn、Pb、Cd、Mn、Ba、Sr、B、V、As、Al、Ti、K、Na、Mg、Ca 和低于 50 mg/L 的 Li、Sn 等共存元素对镍的测定无干扰；低于 10000 mg/L 的 Fe、Cr、Co 等共存元素对镍的测定无干扰；低于 100 mg/L 的 Ni、Zn、Pb、Cd、Fe、Mn、Ba、Sr、B、V、As、Al、Ti、Co、K、Na、Mg、Ca 和低于 50 mg/L 的 Li、Sn 等共存元素对铜的测定无干扰。

4.2 使用 232.0 nm 作测定镍的吸收线时，存在波长相近的镍三线光谱干扰，选择 0.2 nm 的光谱通带可避免。

4.3 当样品基体干扰严重时，可采用标准加入法进行测定，参见附录 B。

5 试剂和材料

除非另有说明，分析时均使用符合国家标准的分析纯试剂，实验用水为新制备的去离子水。

5.1 盐酸： $\rho(\text{HCl}) = 1.19 \text{ g/ml}$ ，优级纯。

5.2 硝酸： $\rho(\text{HNO}_3) = 1.42 \text{ g/ml}$ ，优级纯。

5.3 氢氟酸： $\rho(\text{HF}) = 1.49 \text{ g/ml}$ ，优级纯。

5.4 高氯酸： $\rho(\text{HClO}_4) = 1.68 \text{ g/ml}$ ，优级纯。

5.5 过氧化氢溶液： $\rho(\text{H}_2\text{O}_2) \approx 30\%$ 。

5.7 金属镍（光谱纯）。

5.8 金属铜（光谱纯）。

5.9 硝酸溶液：1+1(v/v)

量取 50ml 硝酸（5.2）用水稀释至 100ml。

5.10 硝酸溶液：1+99(v/v)

量取 10ml 硝酸（5.2）用水稀释至 1000ml。

5.11 镍标准贮备液： $\rho(\text{Ni}) = 1000 \text{ mg/L}$

使用市售的标准溶液（镍单元素或含镍的多元素混合标准溶液）；或准确称取 1.000 g 金属镍（5.7）溶解于 10 ml 硝酸（5.2）中，转移入 1000 mL 容量瓶中，用水定容至标线，摇匀。储存于聚乙烯瓶中，冷藏，可使用两年。

5.12 铜标准贮备液： $\rho(\text{Cu}) = 1000 \text{ mg/L}$

使用市售的标准溶液（铜单元素或含铜的多元素混合标准溶液）；或准确称取 1.000 g 金属铜（5.8）溶解于 10 ml 硝酸（5.2）中，转移入 1000 mL 容量瓶中，用水定容至标线，摇匀。储存于聚乙烯瓶中，冷藏，可使用两年。

5.13 镍和铜混合标准溶液： $\rho = 100 \text{ mg/L}$ ，

分别准确量取 10.00 ml 镍标准贮备液（5.11）和 10.00 ml 铜标准贮备液（5.12）于 100 ml 容量瓶中，用硝酸溶液（5.10）定容至标线，摇匀。

5.14 乙炔：纯度 $\geq 99.5\%$ 。

6 仪器和设备

6.1 火焰原子吸收分光光度计。

6.2 空气压缩机，应备有除水、除油和除尘装置。

6.3 微波消解装置（功率 600W~1500W）。

6.4 电热板：具有温控功能（温度稳定 $\pm 5 \text{ }^\circ\text{C}$ ）。

6.5 一般实验室常用仪器和设备。

7 样品

7.1 采集与保存

按照 HJ/T 20 和 HJ/T 298 规定进行固体废物样品的采集和保存。

7.2 样品制备

7.2.1 固体废物浸出液

按 HJ/T 299、HJ/T 300 或 HJ 557 的方法制备固体废物浸出液。浸出液如不能及时进行分析，应加硝酸（5.2）酸化至 $\text{pH} < 2$ ，可保存 14d。

7.2.2 固体废物

按照 HJ/T 20 的相关规定进行固体废物样品制备。对于固体废物或可干化半固体废物样品，称取 10g(m_1 , 精确至 0.01g) 样品，自然风干或冷冻干燥，再次称重(m_2 , 精确至 0.01g)，研磨，全部过 100 目筛备用。

7.3 试样的制备

7.3.1 固体废物浸出液试样

7.3.1.1 电热板法

量取 50.0 ml 浸出液于 150 ml 烧杯中，加入 3 ml~5 ml 硝酸(5.2)，摇匀。盖上表面皿，置于电热板（6.4）上在近沸状态下将样品加热蒸发至近干，取下冷却；再加入 3 ml 硝酸(5.2)，继续加热，直至消解完全（消解液透亮或者消解液外观不再变化），继续蒸发至近干。取下冷却后，加入 1 ml 硝酸溶液（5.9），加热溶解残渣，用少量水清洗烧杯内壁和表面皿，全部转移至 50 ml 容量瓶中，用水稀释、定容，混匀备用。取上清液测定。

7.3.1.2 微波法

参见附录 C。

7.3.2 固体废物试样

7.3.2.1 电热板法

对于固态样品或可干化的半固态样品，称取 0.1g~0.5 g (m_3 ，精确至 0.1mg) 过筛样品（7.2.2）；对于液态或不可干化的半固态样品直接称取样品 0.5g (m_3 ，精确至 0.1mg)。将样品置于 50 ml 聚四氟乙烯坩埚中，用水润湿后加入 10 ml 盐酸（5.1），置于电热板（6.4）上加热（约 50 °C），初步消解，待蒸发至 3 ml 左右时，加入 5 ml 硝酸（5.2）和 5 ml 氢氟酸（5.3），加盖后于 120 °C~130 °C 加热 0.5 h~1 h。冷却，加入 2 ml 高氯酸（5.4），再加盖，于 150 °C~160 °C 加热 1 h 左右，开盖，驱赶白烟并蒸至内容物呈不流动状态的液珠状（趁热观察）。视消解情况，可再补加 3 ml 硝酸（5.2），3 ml 氢氟酸（5.3）和 1 ml 高氯酸（5.4），重复以上消解过程。取下坩埚稍冷，用水冲洗坩埚盖和内壁，加入 1 ml 硝酸溶液（5.9），温热溶解可溶性残渣，转移至 50 ml 容量瓶中，冷却后用水定容至标线，摇匀。

注 1：如固体废物中镍或铜的含量较高，试样消解后定容体积可根据实际情况确定。

注 2：如固体废物中镍或铜的含量较低，可采用石墨炉原子吸收分光光度法测定。

7.3.2.2 微波法

参见附录 C。

8 分析步骤

8.1 仪器测量参考条件

参考表 1 所列条件调节仪器，使火焰状态、燃烧器高度等达到最佳。

表 1 仪器参考测量条件

元素	Ni	Cu
光源	镍空心阴极灯	铜空心阴极灯
灯电流 (mA)	3.0	3.0
测定波长 (nm)	232.0	324.7
次灵敏线 (nm)	352.5	327.8
通带宽度 (nm)	0.2	0.5
灯电流 (mA)	3.0	3.0
火焰性质	贫燃性火焰	贫燃性火焰

燃烧高度	使空心阴极灯光斑通过亮蓝色部分
扣背景方式	氘灯背景校正

8.2 校准

分别吸取混合标准溶液（5.13）0.00 ml，0.20 ml，0.50 ml，1.00 ml，2.00 ml，3.00 ml，5.00 ml 于 100 ml 容量瓶中，用硝酸溶液（5.10）定容后摇匀。此标准系列含镍和铜分别为 0.00 mg/L，0.20 mg/L，0.50 mg/L，1.00 mg/L，2.00 mg/L，3.00 mg/L 和 5.00 mg/L。

按照仪器测量条件（8.1），用硝酸溶液（5.10）调节仪器零点后，按从低浓度到高浓度的顺序吸入标准系列，测量相应的吸光度，以相应吸光值为纵坐标，以各元素标准系列质量浓度为横坐标，绘制各元素的校准曲线。

8.3 空白试验

按照 7.3 的步骤制备试剂空白样品，按 8.4 进行测定。

8.4 测定

将制备好的试样与绘制校准曲线相同仪器分析条件进行测定。

9 结果计算与表示

9.1 固体废物浸出液测试的结果计算

固体废物浸出液中镍或铜的质量浓度 ρ (mg/L) 按照公式（1）计算：

$$\rho = (\rho_1 - \rho_0) \times \frac{V_0}{V_1} \quad (1)$$

式中： ρ ——固体废物浸出液中元素的质量浓度，mg/L；

ρ_1 ——由校准曲线查得测定试样中元素的浓度，mg/L；

ρ_0 ——实验室空白试样中元素的质量浓度，mg/L；

V_0 ——浸出液消解后的试样定容体积，ml；

V_1 ——固体废物浸出液的取样体积，ml。

9.2 固体废物测试的结果计算

9.2.1 固态和可干化半固态固体废物

固体废物中镍或铜的含量 ω (mg/kg) 按照公式（2）计算：

$$\omega = \frac{(\rho_1 - \rho_0) \times V_0}{m_3} \times \frac{m_2}{m_1} \quad (2)$$

式中： ω ——固体废物中元素的含量，mg/kg；

ρ_1 ——由校准曲线查得的测定试样中元素的质量浓度，mg/L；

ρ_0 ——实验室空白试样中元素的质量浓度，mg/L；

V_0 ——消解后试样的定容体积，ml；

m_1 ——固体废物样品的称取量，g；

m_2 ——干燥后固体废物样品的质量，g；

m_3 ——过筛试样的称取量，g。

9.2.2 液态和不可干化的半固态固体废物

固体废物中镍或铜的含量 ω (mg/kg) 按照公式 (3) 计算:

$$\omega = \frac{(\rho_1 - \rho_0) \times V_0}{m_3} \quad (3)$$

式中: ω ——固体废物中元素的含量, mg/kg;

ρ_1 ——由校准曲线查得的试样中元素的质量浓度, mg/L;

ρ_0 ——实验室空白试样中元素的质量浓度, mg/L

V_0 ——消解后试样的定容体积, ml;

m_3 ——固体废物样品的称取量, g;

9.3 结果表示

9.3.1 当固体废物浸出液测定结果小于 1 mg/L 时, 保留小数点后 2 位; 当测定结果大于等于 1 mg/L 时, 保留 3 位有效数字。

9.3.2 当固体废物全量测定结果小于 100 mg/kg 时, 保留 3 位有效数字, 当测定结果大于等于 100 mg/kg 时, 保留至整数位。

10 精密度和准确度

10.1 精密度

六家实验室采用电热板法消解对含镍和铜的实际固体废物浸出液样品进行了测试, 实验室内相对标准偏差范围分别为: 0.7%~8.6%, 1.6%~4.4%; 实验室间相对标准偏差范围分别为: 2.3%~8.6%, 2.6%~3.4%; 重复性限分别为: 0.01mg/L~0.02mg/L, 0.03mg/L~0.04mg/L; 再现性限分别为: 0.02mg/L~0.05mg/L, 0.04mg/L~0.06mg/L。

六家实验室采用电热板法对含镍、铜的实际固体废物样品和标准样品进行了测试, 实验室内相对标准偏差范围分别为 2.2%~8.5%, 2.6%~9.8%; 实验室间相对标准偏差范围分别为 2.6%~7.9%, 2.8%~8.4%; 重复性限分别为: 7.10mg/kg~79.4mg/kg, 2.91mg/kg~87.9mg/kg; 再现性限分别为: 11.0mg/kg~93.1mg/kg, 4.02mg/kg~99.8mg/kg。

精密度数据详见附表 A.1 和附表 A.2。

10.2 准确度

六家实验室采用电热板法对含镍、铜的实际固体废物浸出液加标样品进行了测试, 加标回收率范围分别为: 87.1%~112%, 87.3%~109%。

六家实验室采用电热板法对固体废物统一标准样品进行了测试, 相对误差分别为: -4.6%~2.4%, -14.2%~7.1%。

准确度数据详见附表 A.3 和附表 A.4。

11 质量保证和质量控制

11.1 每批样品至少要做 2 个实验室试剂空白, 空白中目标元素的测定结果应低于方法检出限。

11.2 每次分析应绘制校准曲线, 用最小二乘法进行线性拟合, 其相关系数应 ≥ 0.999 , 否则需重新绘制校准曲线。

每批样品 (最多 20 个样品) 分析结束后, 需测定校准系列零浓度点和中间浓度点进行校准核查。

零浓度点测定值应低于方法检出限，中间浓度测定值与该点浓度的相对偏差应 $\leq 10\%$ ，否则应重新绘制校准曲线。

11.3 每批样品（最多20个样品）应至少随机进行1次平行测定(样品数量少于20至少做一次)，平行双样测定的相对偏差应 $\leq 15\%$ 。

11.4 每批样品（最多 20 个样品）应至少随机进行 1 个实际样品加标测定(样品数量少于 20 至少做一次)，加标回收率应在 80%~120%之间。如果需要可同时测定 1 个有证标准质控样品，结果应在保证值范围内。

12 废弃物的处理

实验中产生的废液和废物应分类收集，并送具有资质的单位集中处理。

13 注意事项

13.1 实验所用的玻璃器皿需先用洗涤剂洗净，再用（1+1）硝酸溶液浸泡 24h，再依次用自来水、去离子水洗净、控干，备用。

13.2 所用玻璃器皿和硝酸等试剂在使用前需进行空白检查，满足空白要求才能使用。

13.3 电热板温度不宜太高，防止聚四氟乙烯坩埚变形；样品消解时，在蒸至近干时需特别小心，防止蒸干，否则待测元素会有损失。

13.4 固体废物种类复杂，基体差异较大，在消解时各种酸的用量、消解温度和保持时间可视消解情况酌情增减。

附录 A
(资料性附录)
方法精密度和准确度

表 A.1 固体废物浸出液方法精密度

元素名称	浓度 (mg/L)	实验室内相对标准偏差 (%)	实验室间相对标准偏差 (%)	重复性限 r (mg/L)	再现性限 R ((mg/L))
Ni	0.07	4.2~8.6	8.6	0.01	0.02
	0.65	0.74~2.1	2.3	0.03	0.05
Cu	0.33	2.6~4.4	3.4	0.03	0.04
	0.62	1.6~2.4	2.6	0.04	0.06

附表 A.2 固体废物方法精密度

元素名称	含量 (mg/kg)	实验室内相对标准偏差 (%)	实验室间相对标准偏差 (%)	重复性限 r (mg/kg)	再现性限 R (mg/kg)
Ni	40.3	4.2~8.5	7.9	7.10	11.0
	816	2.2~4.4	2.6	79.4	93.1
Cu	782	5.5~9.8	2.7	87.9	99.8
	12.9	2.6~5.4	8.4	2.91	4.02

附表 A.3 固体废物浸出液方法准确度

元素名称	浓度 (mg/L)	加标量 (mg/L)	加标回收率 (%)	加标回收率最终值 (%)
Ni	0.07	0.20	90.3~112	99.6±16.0
	0.65	0.50	87.1~103	94.0±10.8
Cu	0.33	0.20	89.1~109	97.4±14.2
	0.62	0.50	87.3~102	92.9±10.4

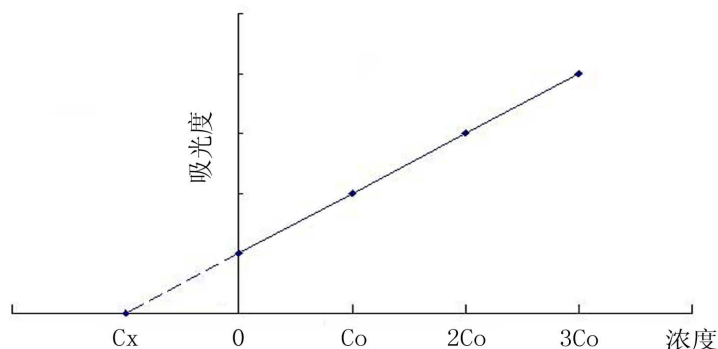
附表 A.4 固体废物方法准确度

元素名称	含量 (mg/kg)	标样保证值 (mg/kg)	相对误差终值 (%)
Ni	816	833±40.0	-2.0±5.0
Cu	12.9	13.8±2.2	-6.8±15.6

附录 B
(资料性附录)
标准加入法

B.1 校准曲线的绘制

分别量取 4 等份待测试样（浓度为 C_x ），配制总体积相同的 4 份溶液。第一份不加标准溶液，第二、三、四份分别按比例加入不同浓度的标准溶液，4 份溶液的浓度分别为： C_x 、 C_x+C_0 、 C_x+2C_0 、 C_x+3C_0 ，加入标准的最小浓度 $C_0 \approx 0.5C_x$ 。用空白溶液调零，在相同条件下依次测定 4 份溶液的吸光度值。以吸光度值为纵坐标，加入标准溶液的浓度为横坐标，绘制校准曲线，曲线反向延伸与横坐标的交点即为待测样品的浓度。该方法只适用于浓度和吸光值呈线性的区域。待测试样浓度与对应吸光度值的关系见附图 A.1。



附图 B.1 待测试样浓度与对应吸光度值的关系

B.2 注意事项

B.2.1 加入标准溶液后所引起的体积误差不应超过 0.5%。

B.2.2 采用标准加入法只能消除基体效应带来的影响，不能消除背景吸收的影响。

B.3 标准加入法的适用性判定

测定待测试样的吸光度为 A ，从校正曲线上查得浓度为 x 。再向待测试样中加入标准溶液标准浓度为 s ，测定其吸光度为 B ，从校正曲线上查得浓度为 y 。用下式计算实际试样中的含量 c ：

$$c = \left(\frac{s}{y-x} \right) \times x$$

当存在基体效应时， $\frac{s}{y-x}$ 在 0.5~1.5 之间，可用标准加入法，当 $\frac{s}{y-x}$ 超出此范围时，标准加入

法不适用。

附录 C
(资料性附录)
微波消解法

C.1 浸出液试样制备

取量 50.0 ml 浸出液试样（被消解的浸出液和加入的酸的体积应小于微波消解仪规定的限量体积）于微波消解罐中，如果样品中有机质含量低，加入 5 ml 硝酸（5.2）；如果样品中有机质含量高，加入 4 ml 硝酸（5.2）、1 ml 盐酸（5.1）和 1 ml 过氧化氢溶液（5.5），放置 30 min，加盖密闭，放入微波消解仪中，按设定升温程序（附表 C.1）进行消解。消解完毕，待罐内温度与室温平衡后，将消解罐放置于电热板上在近沸状态下将样品加热蒸发至近干，冷却。加入 1 ml 硝酸溶液（5.12），加热溶解残渣，用少量水清洗消解罐内壁和盖子，全部转移至 50 ml 容量瓶中，用水稀释、定容，混匀备用。取上清液测定。

附表 C.1 微波消解推荐升温程序

升温时间 (min)	消解温度 (°C)	保持时间 (min)
10	由室温升到 180	15

C.2 固体废物试样制备

对于固态样品或可干化的半固态样品，称取 0.1g~0.5 g (m_3 ，精确至 0.1mg) 过筛样品（7.2.2）；对于液态或不可干化的半固态样品直接称取样品 0.5g (m_3 ，精确至 0.1mg)（含油固废应适当少取）。将样品置于微波消解罐中，用少量水润湿后加入 6 ml 硝酸（5.2），2 ml 盐酸（5.1），2 ml~5 ml 氢氟酸（5.3），按照设定升温程序（附表 C.2）进行消解，冷却后（或将溶液转移至 50 ml 聚四氟乙烯坩埚中）加入 1 ml 高氯酸（5.4），电热板加热飞硅，温度控制在 150 °C~160 °C，加热至冒浓厚高氯酸白烟且内容物呈不流动状态时，取下坩埚稍冷，用少量水冲洗坩埚盖和内壁，加入 1 ml 硝酸溶液（5.12），温热溶解可溶性残渣，转移至 50 ml 容量瓶中，冷却后用水定容至标线，摇匀。

附表 C.2 微波消解推荐升温程序

升温时间 (min)	消解温度 (°C)	保持时间 (min)
7	由室温升到 120	3
5	120~160	3
5	160~190	25

C.3 注意事项

C.3.1: 固体废物种类较多，基体差异较大，在消解固体废物时各种酸的用量、消解温度和保持时间可视消解情况酌情增减。

C.3.2: 微波消解过程中因压力过大而造成仪器泄压，密封系统破损时，此批样品不予采用。