

ICS 13.030.01; 13.030.10; 13.030.20

Z 05

备案号: 64742~64745—2018

HG

中华人民共和国化工行业标准

HG/T 5362~5365—2018

含铬废液、含磷废液和含锡废液 处理处置方法以及含铜污泥中 铜含量测定方法 (2018)

2018-07-04 发布

2019-01-01 实施

中华人民共和国工业和信息化部 发布

目 录

HG/T 5362—2018	含铬废液处理处置方法	(1)
HG/T 5363—2018	含磷废液处理处置方法	(11)
HG/T 5364—2018	含铜污泥中铜含量测定方法	(23)
HG/T 5365—2018	含锡废液处理处置方法	(35)

ICS 13.030.01
Z 04
备案号: 64744—2018

HG

中华人民共和国化工行业标准

HG/T 5364—2018

含铜污泥中铜含量测定方法

Determination of copper content in copper-containing sludge

2018-07-04 发布

2019-01-01 实施

中华人民共和国工业和信息化部 发布

前 言

本标准按照 GB/T 1.1—2009 给出的规则起草。

本标准由中国石油和化学工业联合会提出。

本标准由全国废弃化学品处置标准化技术委员会（SAC/TC294）归口。

本标准起草单位：深圳市艾科尔特检测有限公司、深圳市华保科技有限公司、广州市环境保护技术设备公司、江西核工业兴中新材料有限公司、深圳准诺检测有限公司、北京浦仁美华环保科技股份有限公司、赣州市豪鹏科技有限公司、中海油天津化工研究设计院有限公司。

本标准主要起草人：张优珍、邓乐勇、汪晖、龙长江、史小平、刘建军、区汉成、刘涛、梁展星、谢钧燕、安晓英、丁灵、弓创周。

含铜污泥中铜含量测定方法

警示——使用本标准的人员应有正规实验室工作的实践经验。本试验方法中使用的部分试剂具有腐蚀性、毒性，操作时须小心谨慎！必要时，应在通风橱中进行。如溅到皮肤、眼睛上应立即用水冲洗，严重者应立即治疗。

1 范围

本标准规定了含铜污泥中铜含量测定方法的一般规定、污泥取样制样、铜含量快速筛查、铜含量测定。

本标准适用于电路板制造、电镀、化学镀以及其他表面处理行业及污水处理设施产生的含铜污泥测定。铜含量（干基）：1.0 %～75.0 %采用碘量法，低于 1.0 %采用火焰原子吸收分光光度法。

2 规范性引用文件

下列文件对于本文件的应用是必不可少的。凡是注日期的引用文件，仅注日期的版本适用于本文件。凡是不注日期的引用文件，其最新版本（包括所有的修改单）适用于本文件。

GB/T 6682 分析实验室用水规格和试验方法

GB/T 33057 废弃化学品取样方法

HG/T 3696.1 无机化工产品 化学分析用标准溶液、制剂及制品的制备 第1部分：标准滴定溶液的制备

HG/T 3696.2 无机化工产品 化学分析用标准溶液、制剂及制品的制备 第2部分：杂质标准溶液的制备

HG/T 3696.3 无机化工产品 化学分析用标准溶液、制剂及制品的制备 第3部分：制剂及制品的制备

HJ/T 20—1998 工业固体废物采样制样技术规范

3 一般规定

本标准所用试剂和水，在没有注明其他要求时，均指分析纯试剂和 GB/T 6682 中规定的三级水。试验中所用标准滴定溶液、杂质标准溶液、制剂及制品，在没有注明其他要求时，均按 HG/T 3696.1、HG/T 3696.2、HG/T 3696.3 的规定制备。

4 污泥取样制样

4.1 按 GB/T 33057 中规定的方法进行取样。

4.2 按 HJ/T 20—1998 中 5.2.4 规定的方法进行制样。

5 铜含量快速筛查

5.1 原理

X 射线荧光光谱仪 (XRF) 利用元素内层电子跃迁产生的荧光光谱应用于元素的定性和定量分析。X 射线管发出一次高能 X 射线, 照射样品, 激发其中铜 (Cu) 元素, 发出二次 X 射线荧光, 依据谱线强度与铜 (Cu) 元素含量的比例关系进行初步定量分析。

5.2 仪器设备

X 射线荧光光谱仪 (XRF)。

5.3 试验步骤

5.3.1 仪器校准

选择适合模式 (推荐选用环境土壤分析模式), 预热, 设定分析时间大于或等于 60 s, 对仪器进行标准化。将盛有标准样品或内部控制样的薄膜密实袋置于仪器分析窗前, 使样品完整覆盖分析窗, 开始测定。重复分析标准样品 3 次, 要求其平均结果与标准值的相对差值不超过 $\pm 20\%$ 。否则, 应重新进行标准样品测试, 合格方可进行样品的测定。

5.3.2 样品测定

含铜污泥样品用一次性薄膜密实袋盛装, 要求样品厚度大于 15 mm。按 5.3.1 中测定程序进行试样测定。根据快速筛查测定结果确定采用的铜含量测定方法。

6 铜含量测定

6.1 碘量法

6.1.1 原理

试样经消解后, 在微酸性溶液中, 2 价铜与碘化钾作用析出等摩尔碘, 以淀粉为指示剂, 用硫代硫酸钠标准滴定溶液滴定析出的碘, 由颜色变化判断终点, 计算得到铜含量。

6.1.2 试剂或材料

6.1.2.1 硫酸。

6.1.2.2 硝酸。

6.1.2.3 尿素。

6.1.2.4 氨水。

6.1.2.5 高氯酸。

6.1.2.6 氟化氢铵。

6.1.2.7 碘化钾。

6.1.2.8 硫氰酸钾。

6.1.2.9 乙酸-乙酸钠缓冲溶液：pH≈4～pH≈5。

6.1.2.10 硫代硫酸钠标准滴定溶液： $c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) \approx 0.02 \text{ mol/L}$ 。

按 HG/T 3696.1 配制的硫代硫酸钠标准滴定溶液，用水准确稀释 5 倍，摇匀。

6.1.2.11 淀粉指示液：10 g/L。

6.1.3 仪器设备

6.1.3.1 电热恒温干燥箱：温度能控制在 $105\text{ }^\circ\text{C} \pm 2\text{ }^\circ\text{C}$ 。

6.1.3.2 微波消解仪。

6.1.4 试验步骤

称取 0.1 g～0.5 g 于 $105\text{ }^\circ\text{C} \pm 2\text{ }^\circ\text{C}$ 干燥至质量恒定的研磨后的含铜污泥试样，精确至 0.000 2 g。置于 250 mL 碘量瓶中，用少量水润湿，加入 2 mL 硫酸、5 mL 硝酸，置于电热板上加热消解，直至大量白烟冒至瓶口，挂壁溶液清亮。如有浑浊，则取下稍冷，补加 2.5 mL 硝酸（补加时要沿瓶壁逐滴补加，防止飞溅），继续加热，直至挂壁溶液清亮。消解完成后瓶底应无明显黑色不溶物（如有明显黑色不溶物或溶液发黑，则将碘量瓶取下，冷却后补加 5 mL 硝酸和 2 mL 高氯酸，继续加热消解，直至冒大量白烟，并冒至瓶口，此时瓶底部应无明显黑色不溶物，挂壁溶液清亮，否则应重复消解）。消解完成后，取下，冷却。若铜含量不大于 40 mg，用少许水吹洗瓶壁后加水至约 50 mL（若处理后溶液中铜含量大于 40 mg，可根据需要定容分取）。以上试样消解也可以由微波消解仪完成，参见附录 A。

在上述试验溶液中加入少许（约 0.2 g）尿素，煮沸 2 min～3 min。取下，冷却后滴加氨水调至有蓝色混浊沉淀出现。加入 1 g～2 g 氟化氢铵，摇匀，使沉淀完全溶解。加入 10 mL 乙酸-乙酸钠缓冲溶液，加入 3 g 碘化钾，摇匀，水封后于避光处静置 5 min，用硫代硫酸钠标准滴定溶液滴定至淡黄色。加入 3 mL 淀粉指示液，继续滴定至浅蓝色。加入 0.5 g 硫氰酸钾，摇匀，在充分摇动下滴定至蓝色恰好消失即为终点。

同时同样做空白试验。空白试验溶液除不加试样外，其他加入试剂的种类和量（标准滴定溶液除外）与试验溶液相同。

6.1.5 试验数据处理

试样中铜含量（以干基计）以铜（Cu）的质量分数 w 计，按公式（1）计算：

$$w = \frac{(V_1 - V_0)cM}{m \times 1000} \times 100\% \quad \dots\dots\dots (1)$$

式中：

V_1 ——滴定试验溶液消耗的硫代硫酸钠标准滴定溶液的体积的数值，单位为毫升（mL）；

V_0 ——滴定空白试验溶液消耗的硫代硫酸钠标准滴定溶液的体积的数值，单位为毫升（mL）；

c ——硫代硫酸钠标准滴定溶液的浓度的数值，单位为摩尔每升（mol/L）；

M ——铜（Cu）的摩尔质量的数值，单位为克每摩尔（g/mol）（ $M=63.55$ ）；

m ——试料的质量的数值，单位为克（g）。

取平行测定结果的算术平均值为测定结果，两次测定结果的绝对差值不大于算术平均值的 2 %。

6.2 火焰原子吸收分光光度法

6.2.1 原理

试样经处理后，导入原子吸收分光光度计，铜离子在火焰原子化系统的高温下还原为基态原子蒸气，从光源辐射出铜特征波长的电磁辐射（光）通过原子化的样品蒸气时被蒸气中的铜基态原子吸收，测得不同浓度铜含量对应的吸光度，用工作曲线法计算铜含量。

6.2.2 试剂或材料

6.2.2.1 盐酸。

6.2.2.2 硝酸。

6.2.2.3 高氯酸。

6.2.2.4 硝酸溶液：1+1。

6.2.2.5 硝酸溶液：1+99。

6.2.2.6 铜标准溶液：1 mL 溶液含铜（Cu）0.1 mg。

用移液管移取 10 mL 按 HG/T 3696.2 配制的铜标准溶液，置于 100 mL 容量瓶中，用硝酸溶液（6.2.2.5）稀释至刻度，摇匀。

6.2.2.7 二级水：符合 GB/T 6682 中的规定。

6.2.3 仪器设备

6.2.3.1 原子吸收分光光度计：配有铜（Cu）元素空心阴极灯。

6.2.3.2 电热恒温干燥箱：温度能控制在 $105\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。

6.2.3.3 微波消解仪。

6.2.4 试验步骤

6.2.4.1 样品处理

称取 0.1 g~0.3 g 于 $105\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$ 干燥至质量恒定的研磨后的含铜污泥试样，精确至 0.000 2 g。置于 100 mL 高脚烧杯中，用水湿润，加入 15 mL 盐酸、5 mL 硝酸，加表面皿，在通风橱内的电热板上低温缓慢加热，确保溶液不沸腾。待蒸发至 3 mL 左右时，取下，稍冷后加入 2 mL 硝酸溶液（见 6.2.2.4）、20 mL 水，置于电热板上继续加热（约 2 min）使残渣溶解。取下，冷却后将溶液转移至 100 mL 容量瓶中，用水定容至标线。定容前的试样溶液应透明澄清，无浑浊与漂浮物，否则应进行过滤处理。以上试样消解也可以由微波消解仪完成，参见附录 A。

同时同样做空白试验。空白试验溶液除不加试样外，其他加入试剂的种类和量与试验溶液相同。

6.2.4.2 标准曲线绘制

在 5 个 100 mL 容量瓶中，分别加入 0.00 mL、1.00 mL、2.00 mL、3.00 mL、5.00 mL 铜标准溶液，用硝酸溶液（见 6.2.2.5）稀释至刻度，摇匀。

参见附录 B，设定原子吸收分光光度计最佳工作条件，用空白标准溶液调零，测定溶液的吸光度。以铜的质量浓度（mg/L）为横坐标、吸光度为纵坐标，绘制标准曲线。

6.2.4.3 试验

用移液管移取一定量进行样品处理后的试验溶液，置于 100 mL 容量瓶中，用硝酸溶液（见 6.2.2.5）稀释至刻度，摇匀。按照标准曲线绘制时的仪器工作条件，以空白标准溶液调零，分别测定空白试验溶液和试验溶液的吸光度。若测定试验溶液的吸光度超出标准曲线的范围，则应对试验溶液进行适当稀释，并保持酸度与稀释前一致。

6.2.5 试验数据处理

试样中铜含量（以干基计）以铜（Cu）的质量分数 w 计，按公式（2）计算：

$$w = \frac{(\rho_1 - \rho_0) \times 100}{m(V_1/V_2)} \times 10^{-6} \times 100 \% \quad \dots\dots\dots (2)$$

式中：

ρ_1 ——从标准曲线上查得的试验溶液中铜的质量浓度的数值，单位为毫克每升（mg/L）；

ρ_0 ——从标准曲线上查得的空白试验溶液中铜的质量浓度的数值，单位为毫克每升（mg/L）；

100——测定时使用容量瓶的体积的数值，单位为毫升（mL）；

m ——称取试料的质量的数值，单位为克（g）；

V_1 ——移取样品进行处理后的试验溶液的体积的数值，单位为毫升（mL）；

V_2 ——样品进行处理后定容体积的数值，单位为毫升（mL）。

取平行测定结果的算术平均值为测定结果，两次测定结果的绝对差值不大于算术平均值的 10 %。

附录 A
(资料性附录)
含铜污泥微波消解方法

A.1 试剂或材料

A.1.1 盐酸。

A.1.2 硝酸。

A.2 仪器设备

微波消解仪。

A.3 样品处理

称取适量于 105℃±2℃干燥至质量恒定的研磨后的含铜污泥试样，精确至 0.000 2 g。置于聚四氟乙烯消解罐中，加入 2 mL 水湿润，加入 8 mL 盐酸、2 mL 硝酸，按照设备仪器参考升温程序（见 A.4）进行消解。程序运行完毕，冷却 15 min~30 min，使罐内压力降至常压。开盖冷却后，将溶液转移至 100 mL 容量瓶中，摇匀，用水定容至标线（定容前的试样溶液应透明清亮，无任何浑浊与漂浮物，否则应进行过滤处理）。同时同样做空白试验。

注：微波消解的程序设置可根据具体样品情况和仪器条件选择。

A.4 微波消解仪程序升温参考条件

微波消解仪消解含铜污泥升温参考工作条件见表 A.1。

表 A.1 微波消解升温参考程序

升温时间	消解温度	保持时间
5 min	室温~100℃	2 min
5 min	100℃~150℃	3 min
5 min	150℃~180℃	25 min

附 录 B
(资料性附录)
仪器参考工作条件

火焰原子吸收分光光度法仪器参考工作条件见表 B. 1。

表 B. 1 仪器参考工作条件

元素	测定波长/nm	狭缝宽度/nm	火焰类型	次灵敏线/nm
Cu	324.8	0.5	空气-乙炔	327.4； 217.9
