

HG

中华人民共和国化工行业标准

HG/T 5813—2020

废弃化学品 铅含量测定方法

Waste chemicals—Methods for determination of lead content

2020-12-09 发布

2021-04-01 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、合肥清清水处理有限责任公司、广州市环境保护技术设备公司、中海油天津化工研究设计院有限公司、斯瑞尔环境科技股份有限公司、浙江水知音检测有限公司。

本标准主要起草人：郑冠立、刘咸林、李善得、彭义华、吴少聪、丁灵、朱春莲、邓玉鑫、王琼、安晓英、弓创周。

废弃化学品 铅含量测定方法

警告——本试验方法中使用的部分试剂具有强氧化性、腐蚀性、毒性，操作时须小心谨慎！必要时，应在通风橱中进行。如溅到皮肤上应立即用水冲洗，严重者应立即就医。本试验方法涉及的氩气在空气中浓度超过 50% 时会使人窒息；乙炔有爆燃性；高压气瓶遇高温、猛烈撞击有物理爆炸危险。使用和储存时应按相关安全操作规定操作！

1 范围

本标准规定了废弃化学品中铅含量测定方法的原理、试剂或材料、仪器设备、试验步骤和试验数据处理。

本标准适用于废弃化学品中铅含量的测定。铅含量大于 4.0% 采用乙二胺四乙酸二钠（EDTA）滴定法；铅含量不大于 4.0% 采用火焰原子吸收光谱法和电感耦合等离子体发射光谱法。

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—2008 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 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，EDTA 滴定法使用分析纯试剂，仪器分析法使用优级纯试剂，以及 GB/T 6682—2008 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 样品处理

4.1 按 GB/T 33057 规定的方法进行取样。按 HJ/T 20 规定的方法进行制样。

4.2 成分明确的废弃化学品按照相应的产品标准进行样品处理。

4.3 成分未知的废弃化学品在排除易燃易爆物质后可参见附录 A 进行样品处理。

5 测定方法

5.1 EDTA 滴定法

5.1.1 原理

在稀硫酸介质中,使铅生成硫酸铅沉淀,在 pH 5.5 的乙酸-乙酸钠缓冲溶液中转化为乙酸铅。加入抗坏血酸将 Fe^{3+} 还原为 Fe^{2+} ,加氯化钠溶液或氯化钾溶液掩蔽铝,以二甲酚橙为指示剂,用乙二胺四乙酸二钠(EDTA)标准滴定溶液滴定至终点。

5.1.2 试剂或材料

5.1.2.1 硫酸钾。

5.1.2.2 无水乙醇。

5.1.2.3 抗坏血酸。

5.1.2.4 硫酸溶液:1+1。

5.1.2.5 硫酸溶液:5+95。

5.1.2.6 氯化钠饱和溶液(或氯化钾饱和溶液)。

5.1.2.7 硫氰酸钾溶液:50 g/L。

5.1.2.8 乙酸-乙酸钠缓冲溶液:pH \approx 5.5。

将 75 g 无水乙酸钠溶于水中,加入 7.5 mL 冰乙酸,用水稀释至 500 mL,摇匀。

5.1.2.9 乙二胺四乙酸二钠标准滴定溶液: $c(\text{EDTA})\approx 0.02\text{ mol/L}$ 。

5.1.2.10 二甲酚橙指示液:2 g/L。

5.1.3 试验步骤

移取 20.00 mL 试样溶液(参见附录 A)至 250 mL 锥形瓶中,加入 10 mL 硫酸溶液(见 5.1.2.4),于电热板上加热,至冒大量白色烟雾。取下,冷却。加入 2 g 硫酸钾,加水至约 100 mL,搅拌。加入 10 mL 无水乙醇,搅拌后,室温静置沉淀 2 h。用带有慢速定性滤纸的漏斗过滤沉淀,用硫酸溶液(见 5.1.2.5)洗涤烧杯及沉淀至无 3 价铁离子(加入硫氰酸钾溶液不产生血红色絮状络合物)。用温水将沉淀及滤纸一起转入原锥形瓶中,加入 30 mL 乙酸-乙酸钠缓冲溶液,盖上表面皿,低温煮沸。待硫酸铅完全溶解后,继续煮沸 3 min~5 min。冷却,用水稀释至 100 mL 左右,加入 0.1 g 抗坏血酸、2 mL 氯化钠饱和溶液(或氯化钾饱和溶液)和 2 滴二甲酚橙指示液,用 EDTA 标准滴定溶液滴定至溶液由紫红色变为亮黄色即为滴定终点。

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。

滤液收集后,用水定容至 250 mL 容量瓶中,用电感耦合等离子体发射光谱法测定。试验方法参照 5.3 试验。

注 1:样品中砷、锑含量高时,溶液会有浑浊,通常使用排除干扰的方法是在加入硫酸溶液加热冒烟后加入氢溴

酸挥发除去砷、锑。

注 2：用乙酸-乙酸钠缓冲溶液溶解硫酸铅沉淀后的液体若存在不利于滴定终点观察的残渣等，可进行二次过滤洗涤。

5.1.4 试验数据处理

铅含量以铅（Pb）的质量分数 w 计，按公式（1）计算：

$$w = \frac{cM(V_s - V_0) \times 10^{-3}}{m(V_1/V)} \times 100\% + w_{ly} \quad \dots\dots\dots (1)$$

式中：

c ——乙二胺四乙酸二钠标准滴定溶液的浓度的准确数值，单位为摩尔每升（mol/L）；

M ——铅的摩尔质量的数值，单位为克每摩尔（g/mol）（ $M=207.2$ ）；

V_s ——滴定试验溶液时消耗的乙二胺四乙酸二钠标准滴定溶液的体积的数值，单位为毫升（mL）；

V_0 ——滴定空白试验溶液时消耗的乙二胺四乙酸二钠标准滴定溶液的体积的数值，单位为毫升（mL）；

m ——称取试样（参见附录 A）的质量的数值，单位为克（g）；

V_1 ——移取的试验溶液的体积的数值，单位为毫升（mL）；

V ——样品经消解处理后的试验溶液（参见附录 A）定容体积的数值，单位为毫升（mL）；

w_{ly} ——滤液中铅含量的数值。

取平行测定结果的算术平均值为测定结果，两次平行测定结果的绝对差值不大于 0.5%。

5.2 火焰原子吸收光谱法

5.2.1 原理

试样经处理后导入原子吸收光谱仪，铅元素在火焰原子化系统的高温下还原为基态原子蒸气，从光源辐射出的铅的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铅的基态原子吸收。在一定浓度范围内，吸光度与试样中铅的质量浓度成正比。

5.2.2 试剂或材料

5.2.2.1 硝酸溶液：1+99。

5.2.2.2 铅标准溶液：1 mL 溶液含铅 0.1 mg。

用移液管移取 10.00 mL 按 HG/T 3696.2 配制的铅标准溶液，置于 100 mL 容量瓶中，用硝酸溶液稀释至刻度，摇匀。此溶液使用前配制。

5.2.2.3 水：符合 GB/T 6682—2008 中的二级水的规定。

5.2.3 仪器设备

火焰原子吸收光谱仪：配有铅空心阴极灯。

5.2.4 试验步骤

5.2.4.1 空白试验溶液制备

除不加试样外，其他均按附录 A 样品处理步骤进行。

5.2.4.2 工作曲线绘制

分别移取 0.00 mL、1.00 mL、2.00 mL、5.00 mL、10.00 mL 铅标准溶液于 5 个 100 mL 容量瓶

(7)

3

中，用硝酸溶液稀释至刻度，混匀。参见附录 B.1 中仪器工作条件，在波长 283.3 nm 处，以水调零，测量吸光度。

从每个标准溶液的吸光度中减去试剂空白溶液的吸光度，以铅的质量浓度为横坐标、对应的吸光度为纵坐标绘制工作曲线。

5.2.4.3 试验

移取适量体积的试样溶液（参见附录 A），置于 100 mL 容量瓶中，用硝酸溶液稀释至刻度，摇匀。按照工作曲线绘制时的仪器工作条件，以水调零，分别测定空白试验溶液和试验溶液的吸光度，从工作曲线上得到铅的质量浓度。

5.2.5 试验数据处理

铅含量以铅（Pb）的质量分数 w 计，按公式（2）计算：

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

式中：

ρ_1 ——从工作曲线上查得的试验溶液中铅的质量浓度的数值，单位为毫克每升（mg/L）；

ρ_0 ——从工作曲线上查得的空白试验溶液中铅的质量浓度的数值，单位为毫克每升（mg/L）；

V_2 ——试验溶液定容体积的数值，单位为毫升（mL）；

m ——称取试样的质量（参见附录 A）的数值，单位为克（g）；

V_1 ——移取的试样溶液的体积的数值，单位为毫升（mL）；

V ——样品经消解处理后的试样溶液（参见附录 A）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，两次平行测定结果的绝对差值不大于算术平均值的 10%。

5.3 电感耦合等离子体发射光谱法

5.3.1 方法提要

试样经处理后制成试验溶液，经雾化系统雾化后形成气溶胶，由载气带入等离子体内，在高温和惰性气体中被充分蒸发、原子化、电离和激发。铅元素的原子或离子被激发时，电子在原子内不同能级跃迁，当由高能态向低能态跃迁时产生特征辐射，通过确定这种特征辐射的波长及相对强度，用工作曲线法测定铅含量。

5.3.2 试剂或材料

5.3.2.1 硝酸溶液：1+99。

5.3.2.2 铅标准溶液：1 mL 溶液含铅（Pb）0.1 mg。

用移液管移取 10.00 mL 按 HG/T 3696.2 配制的铅标准溶液，置于 100 mL 容量瓶中，用硝酸溶液稀释至刻度，摇匀。此溶液使用前配制。

5.3.2.3 水：符合 GB/T 6682—2008 中二级水的规定。

5.3.3 仪器设备

电感耦合等离子体发射光谱仪。

5.3.4 试验步骤

5.3.4.1 空白试验溶液制备

除不加试样外，其他均按附录 A 样品处理步骤进行。

5.3.4.2 工作曲线绘制

在 5 个 100 mL 容量瓶中，分别加入 0.00 mL、1.00 mL、2.00 mL、5.00 mL、10.00 mL 铅标准溶液，用硝酸溶液稀释至刻度，混匀。参见附录 B 中 B.2 仪器工作条件，测定标准溶液的光谱强度。

从每个标准溶液的光谱强度中减去试剂空白溶液的光谱强度，以铅的质量浓度为横坐标、对应的光谱强度为纵坐标绘制工作曲线。

5.3.4.3 测定

移取 20.00 mL 试样溶液（参见附录 A），置于 100 mL 容量瓶中，用硝酸溶液稀释至刻度，摇匀。按照工作曲线绘制时的仪器工作条件，以水调零，分别测定空白试验溶液和试验溶液的光谱强度，从工作曲线上得到铅的质量浓度。

5.3.5 试验数据处理

铅含量以铅（Pb）的质量分数 w 计，按公式（3）计算：

$$w = \frac{(\rho_1 - \rho_0)V_2 \times 10^{-6}}{m(V_1/V)} \times 100\% \quad \dots\dots\dots (3)$$

式中：

- ρ_1 ——从工作曲线上查得的试验溶液中铅的质量浓度的数值，单位为毫克每升（mg/L）；
- ρ_0 ——从工作曲线上查得的空白试验溶液中铅的质量浓度的数值，单位为毫克每升（mg/L）；
- V_2 ——试验溶液定容体积的数值，单位为毫升（mL）；
- m ——称取试样（参见附录 A）的质量的数值，单位为克（g）；
- V_1 ——移取的试样溶液的体积的数值，单位为毫升（mL）；
- V ——试样经消解处理后的试样溶液（参见附录 A）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，两次平行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)
样 品 处 理

A.1 试剂或材料

A.1.1 盐酸。

A.1.2 硝酸。

A.1.3 氢氟酸。

A.1.4 高氯酸。

A.1.5 硝酸溶液：1+1。

A.1.6 硝酸溶液：1+99。

A.2 仪器设备

A.2.1 微波消解仪：配有消解罐。

A.2.2 温控电热板。

A.2.3 聚四氟乙烯坩埚：50 mL。

A.3 样品处理

A.3.1 电热板消解法

A.3.1.1 固体样品处理

称取 0.2 g~0.8 g 试样，精确至 0.000 2 g。置于聚四氟乙烯坩埚中，用少许水润湿。加入 10 mL 盐酸，在通风橱内的电热板上低温加热。待蒸发至剩 3 mL 左右时，取下，稍冷，加入 10 mL 硝酸，放到电热板上加热消解 10 min~20 min。待黄色烟雾挥发殆尽，加入 5 mL 氢氟酸、4 mL 高氯酸（成分未知废弃化学品或确认含有还原性有机物、还原剂、易燃物如硫、磷等的废弃化学品慎用），加盖后，于电热板上中温（120℃左右）加热 1 h。开盖，继续加热。加热过程中可经常摇动坩埚。当加热至冒浓厚白烟时，加盖。待坩埚壁上的黑色有机物消失后，开盖，驱赶高氯酸白烟，并蒸至内容物呈黏稠状。视消解情况可再加入 6 mL 硝酸、3 mL 氢氟酸和 2 mL 高氯酸，重复上述消解过程。当白烟再次基本冒尽且坩埚内容物呈黏稠状时，取下，稍冷，加入 1 mL 硝酸溶液（见 A.1.5），温热溶解残渣（必要时，可加水煮沸溶解）。冷却后，将溶液全部转移至 100 mL 容量瓶中，用水冲洗坩埚内壁及盖 3 次~4 次，并将洗液移入容量瓶中，用硝酸溶液（见 A.1.6）定容至刻度，摇匀，静置 60 min。取上清液待测，必要时可离心或过滤处理。

注 1：加热时勿使样品有大量气泡冒出，避免造成样品损失。如样品中铅含量较高，可调整试样定容体积。

A.3.1.2 液体样品处理

称取适量液体试样（不超过 50 g），精确至 0.000 2 g。置于 250 mL 烧杯中，加入 10 mL 硝酸，

盖上表面皿。在通风橱内置于电热板上加热蒸发至约 5 mL。稍冷后，加入 5 mL 硝酸，继续加热至近干。加入 5 mL 高氯酸（成分未知废弃化学品或确认含有还原性有机物、还原剂、易燃物如硫、磷等的废弃化学品慎用），加热至冒浓厚白烟。取下，稍冷，加入 1 mL 硝酸溶液（见 A.1.5），温热溶解后，全部转移至 100 mL 容量瓶中，用水分次冲洗烧杯壁及表面皿 3 次~4 次，并将洗液移入容量瓶中，用硝酸溶液（见 A.1.6）定容至刻度，摇匀。必要时可离心或过滤处理。

A.3.2 微波消解法

称取 0.2 g~0.8 g 固体样品或称取适量液体试样（不超过 20 g），精确至 0.000 2 g。置于消解罐中，固体样品用少量水润湿。在通风橱内，依次加入 6 mL 硝酸、3 mL 盐酸、2 mL 氢氟酸，混匀。若有剧烈化学反应，待反应结束后再加盖拧紧。将消解罐放入微波消解仪中，确认温度传感器和压力传感器工作正常。参照表 A.1 的升温程序进行微波消解，程序结束后冷却。待罐内温度降至室温后取出消解罐，在通风橱中缓缓泄压放气，打开消解罐盖。将消解罐中的溶液全部转移至聚四氟乙烯坩埚中，用少许水洗涤消解罐和盖子后一并倒入坩埚。将坩埚置于电热板上，在微沸的状态下进行赶酸。待液体成黏稠状时，取下，稍冷，用滴管取少量硝酸溶液（见 A.1.5）冲洗坩埚内壁，利用余温溶解残渣，全部转入 100 mL 容量瓶中，再用滴管吸取少量硝酸溶液（见 A.1.5）重复上述步骤，洗涤液一并转入容量瓶中，然后用硝酸溶液（见 A.1.6）定容至刻度，混匀，静置 60 min。取上清液待测，必要时可离心或过滤处理。

表 A.1 微波消解参考升温程序

升温时间	消解温度	保持时间
7 min	室温→120 ℃	3 min
5 min	120 ℃→160 ℃	3 min
5 min	160 ℃→190 ℃	25 min

注 2：消解用酸量可根据具体样品情况进行调整；电热板温度控制以防止造成聚四氟乙烯坩埚变形为限，须防止蒸干，造成待测元素损失。

附 录 B
(资料性附录)
推荐仪器工作条件

B.1 火焰原子吸收光谱法仪器工作条件

表 B.1 给出了火焰原子吸收光谱法推荐的仪器工作条件。

表 B.1 火焰原子吸收光谱法推荐的仪器工作条件

项 目	参 数
铅元素测定波长	283.3 nm
通带宽度	0.5 nm
灯电流	8.0 mA
火焰类型	空气-乙炔火焰
乙炔气流量	65 L/h
燃助比	0.13
燃烧器高度	7 mm

B.2 电感耦合等离子体发射光谱法仪器工作条件

表 B.2 给出了电感耦合等离子体发射光谱法推荐的仪器工作条件。

表 B.2 电感耦合等离子体发射光谱法推荐的仪器工作条件

项 目	参 数
功率	1 300 W
雾化气流量	0.8 L/min
辅助气流量	0.2 L/min
等离子体气流量	1.50 L/min
进样流量	1.50 L/min
观测模式	水平 (轴向)
铅元素分析线	220.353 nm

附 录 C
(资料性附录)
干扰离子情况说明

如果溶液中钾、钠、镁、铁、铝的含量低于 2 000 mg/L，钙含量低于 1 000 mg/L，对铅的测定无干扰。

如果溶液中铅含量为 5 mg/L，同时还有大于 1% 的电离元素共存，对铅的测定有干扰，加入 2% 磷酸二氢铵有助于消除干扰。

如果溶液中含碳酸盐、磷酸盐、碘化物或氟化物和铅含量之比大于 10，对铅的测定有干扰，加入 0.1 mol/L EDTA 溶液可消除干扰。
