

ICS 13.030.01

Z 04

备案号:41922~41926—2013

HG

中华人民共和国化工行业标准

HG/T 4550.1~4550.5—2013

废弃化学品中镉的测定 (2013)

2013-10-17 发布

2014-03-01 实施

中华人民共和国工业和信息化部 发布

目 录

HG/T 4550.1--2013	废弃化学品中镉的测定	第 1 部分:石墨炉原子吸收分光光度法	(1)
HG/T 4550.2--2013	废弃化学品中镉的测定	第 2 部分:火焰原子吸收分光光度法	(11)
HG/T 4550.3--2013	废弃化学品中镉的测定	第 3 部分:镉试剂分光光度法	(21)
HG/T 4550.4--2013	废弃化学品中镉的测定	第 4 部分:原子荧光法	(31)
HG/T 4550.5 2013	废弃化学品中镉的测定	第 5 部分:电感耦合等离子体发射光谱法	(43)

ICS 13.030.01
Z 04
备案号:41925—2013

HG

中华人民共和国化工行业标准

HG/T 4550.4—2013

废弃化学品中镉的测定 第4部分:原子荧光法

Determination of cadmium in waste chemicals—
Part 4: Atomic fluorescence spectrometric method

2013-10-17 发布

2014-03-01 实施

中华人民共和国工业和信息化部 发布

前 言

HG/T 4550《废弃化学品中镉的测定》分为五个部分：

- 第 1 部分：石墨炉原子吸收分光光度法；
- 第 2 部分：火焰原子吸收分光光度法；
- 第 3 部分：镉试剂分光光度法；
- 第 4 部分：原子荧光法；
- 第 5 部分：电感耦合等离子体发射光谱法。

本部分为 HG/T 4550 的第 4 部分。

本部分按照 GB/T 1.1—2009 给出的规则起草。

本部分的附录 A、附录 B 和附录 C 均为资料性附录。

本部分由中国石油和化学工业联合会提出。

本部分由全国废弃化学品处置标准化技术委员会(SAC/TC 294)归口。

本部分起草单位：中海油天津化工研究设计院、重庆新申世纪化工有限公司、国家无机盐产品质量监督检验中心。

本部分标准主要起草人：杨裴、申静、范国强、王芳。

废弃化学品中镉的测定

第4部分：原子荧光法

1 范围

本部分规定了原子荧光法测定废弃化学品中镉含量的原理、试剂和材料、仪器、样品处理、分析步骤、结果计算。

本部分适用于化学废渣、废水(液)、废表面活性剂、油漆渣等废弃化学品中镉含量的测定,也可用于土壤或污泥中镉含量的测定。所测试液中镉含量为 0.05 $\mu\text{g/L}$ ~8.00 $\mu\text{g/L}$ 。

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,仅所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 4842 氩

GB/T 6682—2008 分析实验室用水规格和试验方法

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

3 警告

本试验方法中使用的部分试剂具有毒性或腐蚀性,操作时应采取适当的安全和防护措施。如溅到皮肤上应立即用水冲洗,严重者应立即治疗。

本试验方法中使用高压氩气钢瓶,应按高压钢瓶安全操作规定操作!

4 一般规定

本部分所用试剂和水,在没有注明其他要求时,均指优级纯试剂和 GB/T 6682—2008 中规定的二级水。试验中所用杂质标准溶液、制剂及制品,在没有注明其他要求时,均按 HG/T 3696.2、HG/T 3696.3的规定制备。

5 原理

试样经消解稀释定容至一定体积后,试样溶液中的镉离子在钴与硫脲组成的增敏体系中,在一定介质条件下与硼氢化钾反应形成氢化物,由载气(一般为氩气)带入原子化器中,在激发光源的照射下会产生系列特征波长的荧光。其荧光强度与元素浓度成正比,根据试液的荧光强度测定镉元素的含量。

6 试剂和材料

6.1 纯氩:符合 GB/T 4842 的规定。

6.2 盐酸溶液:1+19(用高纯试剂配制)。

6.3 硫脲溶液:100 g/L。

称取 10 g 硫脲,加入 100 mL 水,低温加热溶解。

6.4 硼氢化钾溶液:20 g/L。

称取 2 g 氢氧化钾溶于 100 mL 水中,加入 20 g 硼氢化钾,溶解后,用水稀释至 1 000 mL,摇匀。此

HG/T 4550.4—2013

溶液现用现配。

6.5 钴标准溶液：1 mL 溶液含钴(Co)0.1 μg。

用移液管移取按 HG/T 3696.2 配制的钴标准溶液，用盐酸溶液逐级稀释到所需浓度。此溶液现用现配。

6.6 镉标准储备溶液：镉标准溶液(有证标准物质)，1 mL 溶液含镉(Cd)1 mg。

6.7 镉标准溶液：1 mL 溶液含镉(Cd)0.05 μg。

用移液管移取镉标准储备溶液(6.6)，用盐酸溶液逐级稀释到此浓度。此溶液现用现配。

7 仪器

原子荧光光谱仪：配有镉空心阴极灯。

8 样品处理

参照附录 A 中提供的样品处理方法进行试验溶液和空白试验溶液的制备。

9 分析步骤

9.1 工作曲线的绘制

准确移取 0.00 mL、1.00 mL、2.00 mL、4.00 mL、8.00 mL、16.00 mL 镉标准溶液于 100 mL 容量瓶中，加入 1.0 mL 钴标准溶液、20 mL 硫脲溶液，用盐酸溶液稀释至刻度，摇匀。

以盐酸溶液为载体，以硼氢化钾溶液为还原剂，按照测定镉的仪器工作条件(参见附录 B)，分别测定标准溶液系列镉的荧光强度，根据镉的荧光强度和所对应的镉的质量浓度绘制工作曲线。

注：以上工作曲线溶液的浓度仅供参考，可根据仪器和样品的实际情况进行适当的调整。

9.2 测定

移取适量参照附录 A 处理的试验溶液(V_1)置于 100 mL 容量瓶中，加入 1.0 mL 钴标准溶液、20 mL 硫脲溶液，用盐酸溶液稀释至刻度，摇匀。以盐酸溶液为载体，以硼氢化钾溶液为还原剂，按照测定镉的仪器工作条件分别测定试验溶液和空白试验溶液中镉的荧光强度，从工作曲线上计算出镉的质量浓度。若测定试验溶液的荧光强度超出工作曲线的范围，则应对试验溶液进行适当稀释，并保持酸度与稀释前一致。若试验溶液需要稀释，则应根据稀释的倍数重新配制空白试验溶液。在测定过程中的干扰及其消除方法请参见附录 C。

10 结果计算

固体试样中镉含量的以镉(Cd)的质量分数 w_1 计，数值以 μg/kg 表示，按式(1)计算：

$$w_1 = \frac{(\rho_1 - \rho_0) \times 100 \times 10^{-3}}{m \times V_1 / V \times 10^{-3}} \times k \dots\dots\dots (1)$$

式中：

- ρ_1 从工作曲线上查得的试验溶液中镉的质量浓度的数值，单位为微克每升(μg/L)；
- ρ_0 从工作曲线上查得的空白试验溶液中镉的质量浓度的数值，单位为微克每升(μg/L)；
- V_1 移取的试验溶液体积的数值，单位为毫升(mL)；
- V 试样经消解处理后的试验溶液定容体积的数值，单位为毫升(mL)；
- m 试料质量的数值，单位为克(g)；
- k 试验溶液的稀释倍数。

液体试样中镉含量以镉(Cd)的质量浓度 ρ 计，数值以 μg/L 表示，按公式(2)计算：

$$\rho = \frac{(\rho_1 - \rho_0) \times 100 \times 10^{-3}}{V_1 \times 10^{-3}} \times k \dots\dots\dots (2)$$

式中：

ρ_1 从工作曲线上查得的试验溶液中镉的质量浓度的数值，单位为微克每升($\mu\text{g/L}$)；

ρ_0 从工作曲线上查得的空白试验溶液中镉的质量浓度的数值，单位为微克每升($\mu\text{g/L}$)；

V_1 移取的试验溶液体积的数值，单位为毫升(mL)；

k 试验溶液的稀释倍数。

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)
样品处理

A.1 试剂和材料

- A.1.1 盐酸。
- A.1.2 硝酸。
- A.1.3 高氯酸。
- A.1.4 氢氟酸。
- A.1.5 过氧化氢。
- A.1.6 硝酸溶液:1+1。
- A.1.7 硝酸溶液:1+99。

A.2 仪器、设备

- A.2.1 微波消解仪。
- A.2.2 电热板。

A.3 样品处理步骤

A.3.1 固体试样处理

A.3.1.1 常压酸消解法一

称取有代表性的试样约 0.5 g,精确至 0.000 2 g,置于铂坩埚中,用少许水润湿,加 10 mL 盐酸,置于可控温的电热板上低温加热溶解,蒸发至约剩 5 mL 时加入 15 mL 硝酸继续加热至近黏稠状,加入 5 mL 氢氟酸加热分解二氧化硅及胶态硅酸盐,最后加入 5 mL 高氯酸加热至白烟冒尽。取下稍冷,用水冲洗坩埚内壁,并加入 1 mL 硝酸溶液(A.1.6)温热溶解残渣,冷却后过滤,用水分次洗坩埚(冲洗次数不少于 3 次),滤液及洗涤液收集于 50 mL 塑料容量瓶中,用硝酸溶液(A.1.7)稀释至刻度,摇匀。得到试验溶液。

同时进行空白试验,空白试验溶液除不加试样外,其他操作和加入的试剂与试验溶液相同。

A.3.1.2 常压酸消解法二

称取有代表性的试样约 1.0 g,精确至 0.000 2 g,置于 50 mL 烧杯中,加入 10 mL 硝酸溶液(A.1.6),盖上表面皿置于可控温的电热板上,加热至近沸,保持近沸状态 10 min~15 min。取下,冷却后加入 5 mL 硝酸,盖上表面皿保持近沸状态 30 min,如有棕色烟,重复这一步骤(每次加入 5 mL 硝酸),直到试样不再有棕色烟产生。将溶液在近沸状态下蒸发至约 5 mL,冷却后加入 2 mL 水和 3 mL 过氧化氢,盖上表面皿加热直至无大量气泡产生,继续加热使溶液蒸发至约 5 mL。向该溶液中加入 10 mL 盐酸,盖上表面皿保持近沸状态 15 min(如有棕色烟,重复此步骤至不再有棕色烟产生),冷却,过滤,洗涤(洗涤次数不少于 3 次),滤液及洗涤液收集于 100 mL 容量瓶中,用硝酸溶液(A.1.7)稀释至刻度,摇匀。得到试验溶液。

同时进行空白试验,空白试验溶液除不加试样外,其他操作和加入的试剂与试验溶液相同。

注:此消解法不适用于硅酸盐基体和复杂基体的样品消解。

A.3.1.3 微波消解法

称取有代表性的试样约 0.5 g,精确至 0.000 2 g,置于微波消解罐中,加入 6.0 mL 硝酸、1.5 mL 氢氟酸;盖上罐盖(注意压控罐不加防爆膜),放入微波炉中消解;消解完毕取出罐体,冷却至室温,开盖,过滤,用硝酸溶液(A.1.7)洗涤消解罐(洗涤次数不少于 3 次),合并滤液于 100 mL 塑料容量瓶中,定容待

测,得到试验溶液。微波消解的推荐工作条件参见表 A. 1。

同时进行空白试验,空白试验溶液除不加试样外,其他操作和加入的试剂与试验溶液相同。

注:微波消解的程序设置可根据具体样品情况和仪器条件进行调整。

表 A. 1 微波消解推荐的工作条件

步骤	$T_{总}/\text{min}$	$p_{恒压}/\text{MPa}$	功率/W	$T_{恒压}/\text{min}$	酸体积/mL
1	20	0.40	425	12	$\text{HNO}_3(6\text{ mL})+\text{HF}(1.5\text{ mL})$
2	20	0.45	425	12	
3	20	0.50	425	12	

A. 3. 2 液体试样

移取 100 mL 有代表性的液体试样,置于 250 mL 烧杯中,加 10 mL 硝酸,盖上表面皿,置于可控温的电热板上加热蒸发至约剩 5 mL,再加 5 mL 硝酸继续加热至近干,加 5. 5 mL 高氯酸,加热至白烟冒尽。冷却,加水溶解后过滤,用水分次冲洗烧杯壁及表面皿(洗涤次数不少于 3 次),滤液及洗涤液收集于 100 mL 容量瓶中,用硝酸溶液(A. 1. 7)稀释至刻度,摇匀,得到试验溶液。

同时进行空白试验,空白试验溶液除不加试样外,其他操作和加入的试剂与试验溶液相同。

附 录 B
(资料性附录)

原子荧光光谱仪测镉推荐的仪器工作条件

表 B.1 给出了推荐的原子荧光光谱仪测镉仪器工作条件。

表 B.1 推荐的原子荧光光谱仪测镉仪器工作条件

项 目	条 件	项 目	条 件
负高压	260 V~300 V	原子化器高度	8 mm
灯电流	40 mA~80 mA	载流	HCl(1+19)
载气流量	600 mL/min~800 mL/min	KBH ₄ 浓度	20 g/L
屏蔽气流量	800 mL/min~1 000 mL/min	辅助阴极电流	0 mA
读数时间	12 s~15 s	延时时间	1 s~2 s
分析荧光谱线	228.80 nm		
注 1:标准系列为低浓度时,负高压选择 280 V~300 V,灯电流选择 60 mA~80 mA。 注 2:标准系列为高浓度时,负高压选择 260 V~280 V,灯电流选择 40 mA~60 mA。			

附 录 C
(资料性附录)
干扰及其消除方法

C.1 Pb 干扰的消除

消除 Pb 的干扰,加入 2 mL 的 5 % K_2SO_4 和 2 mL 的 5 % $BaCl_2$ 溶液,转移稀释后测定 Cd。

C.2 Cu 干扰的消除

Cu 干扰采用 0.5 g/L 二硫脲-四氯化碳 5.0 mL,在 0.2 mol/L 的硫脲介质中可除去 500 倍 Cu 的干扰,萃取后不需分离即可进行 Cd 的测定。

C.3 下列元素在含量范围内不干扰 1 $\mu\text{g/L}$ 的 Cd 测定

K、Na、Ca、Mg(1 000 $\mu\text{g/mL}$)、Fe、Al(100 $\mu\text{g/mL}$)、Zn、Mo、Ni(10 $\mu\text{g/mL}$)、Mn(2 $\mu\text{g/mL}$)、La、Y、Cr(Ⅲ)、V(Ⅳ)、As(V)、Sb(V)、Sn、Hg、Sc(Ⅳ)、Ca、Ge、In、Ti(0.1 $\mu\text{g/mL}$)。

BZ002104185

