



中华人民共和国城镇建设行业标准

CJ/T 96—2013
代替 CJ/T 96~105—1999

生活垃圾化学特性通用检测方法

General detecting methods for the chemical characteristic of
domestic refuse

2013-04-27 发布

2013-10-01 实施

中华人民共和国住房和城乡建设部 发布



CJ/T 96—2013

目 次

前言	I
1 范围	1
2 规范性引用文件	1
3 术语和定义	1
4 样品的采集与制备	2
5 氯	2
6 有机质	4
7 总铬	6
8 汞	14
9 pH 值	17
10 镉	19
11 铅	23
12 砷	26
13 全氮	32
14 全磷	37
15 全钾	39
16 碳、氢、氮、硫、氧	41
17 质量控制与保证	43

前 言

本标准按照 GB/T 1.1—2009 给出的规则起草。

本标准是对 CJ/T 96—1999《城市生活垃圾 有机质的测定 灼烧法》、CJ/T 97—1999《城市生活垃圾 总铬的测定 二苯碳酰二肼比色法》、CJ/T 98—1999《城市生活垃圾 汞的测定 冷原子吸收分光光度法》、CJ/T 99—1999《城市生活垃圾 pH 的测定 玻璃电极法》、CJ/T 100—1999《城市生活垃圾 镉的测定 原子吸收分光光度法》、CJ/T 101—1999《城市生活垃圾 铅的测定 原子吸收分光光度法》、CJ/T 102—1999《城市生活垃圾 砷的测定 二乙基二硫代氨基甲酸银分光光度法》、CJ/T 103—1999《城市生活垃圾 全氮的测定 半微量开氏法》、CJ/T 104—1999《城市生活垃圾 全磷的测定 偏钨酸铵分光光度法》及 CJ/T 105—1999《城市生活垃圾 全钾的测定 火焰光度法》等 10 项标准的整合修订。

本标准与原标准相比主要技术变化如下：

- 有机质的测定增加了重铬酸钾氧化法；
- pH 的测定方法名称由原来的玻璃电极法改为电极法；
- 全氮的测定增加了定氮仪法；
- 全磷的测定改变了前处理方法；
- 总铬的测定增加了火焰原子吸收分光光度法、电感耦合等离子体发射光谱法；
- 汞的测定增加了原子荧光光谱法；
- 砷的测定增加了原子荧光光谱法；
- 镉的测定增加了石墨炉原子吸收分光光度法、电感耦合等离子体发射光谱法；
- 铅的测定增加了石墨炉原子吸收分光光度法、电感耦合等离子体发射光谱法；
- 增加了元素分析仪对碳、氢、氧、硫、氮的测定；
- 增加了艾氏卡混合剂熔样-硫氰酸钾滴定法对氯的测定；
- 增加了质量控制和质量保证。

本标准由住房和城乡建设部标准定额研究所提出。

本标准由住房和城乡建设部市容环境卫生标准化技术委员会归口。

本标准负责起草单位：上海环境卫生工程设计科学研究院有限公司、天津市市容环境工程设计研究所。

本标准参加起草单位：深圳市华测检测技术股份有限公司上海分公司、广州市城市管理技术研究中心、机械工业锅炉及环保产品质量监督检测中心。

本标准主要起草人：赵爱华、张益、李晓勇、岳优琴、沈国萱、姚庆军、韩志梅、何俊宝、董晓丹、吴爽、张玉林、马志峻、陈晓岚、李强、陈红霞、彭妙会、冯其林。

本标准于 1999 年首次发布，2013 年第一次修订。

生活垃圾化学特性通用检测方法

1 范围

本标准规定了生活垃圾化学特性检测的术语和定义,样品的采集与制备,氯、有机质、总铬、汞、pH值、镉、铅、砷、全氮、全磷、全钾、碳、氢、氮、硫、氧等 16 个项目的检测方法和质量控制与保证。

本标准适用于生活垃圾化学特性的测定。

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 601 化学试剂 标准滴定溶液的制备

GB/T 6682 分析实验室用水规格和试验方法

GB/T 8170 数值修约规则与极限数值的表示和判定

CJ/T 313 生活垃圾采样和分析方法

3 术语和定义

下列术语和定义适用于本文件。

3.1

化学特性 **chemical characteristic**

物质在化学变化中表现出来的性质,如酸性、碱性、稳定性、氧化性、还原性等。

3.2

检出限 **limit of detection**

某特定分析方法在给定的置信度内可从试样中检出待测物质的最小浓度或最小量。

3.3

准确度 **accuracy**

测定值与真实值的符合程度。可用直接测定标准样品或测定标准样品回收率的方法进行分析评价。

3.4

精密度 **precision**

在确定条件下,将试验步骤实施多次所得结果之间的一致程度。影响试验结果的随机误差越小,试验结果的精密度就越高。

3.5

相对标准偏差 **relative standard deviation**

标准偏差与算术平均的绝对值之比的百分数。在有限个试样测定时(小于 10 个),标准偏差 S 按式(1)计算:

$$S = \sqrt{\frac{\sum(X_i - \bar{X})^2}{n - 1}} \dots\dots\dots(1)$$

CJ/T 96—2013 生活垃圾化学特性通用检测方法

式中:

S ——标准偏差;

X_i ——各单次测定值;

\bar{X} ——多次测定结果的算术平均值;

n ——测定次数。

4 样品的采集与制备

4.1 样品的采集与制备、烘干和保存应符合 CJ/T 313 的要求。

4.2 采集的样品应尽快制备,如需放置,应密闭贮存在 4℃ 冷藏冰箱中,24 h 内测定。

5 氯

生活垃圾中的氯的检测可采用艾氏卡混合剂熔样-硫氰酸钾滴定法。该方法称样量按照 0.5 g 计算,检出限为 0.05%。

5.1 方法原理

垃圾和艾士卡混合剂混合,放入马弗炉熔融,将氯变为氯化物。用沸水浸取,在酸性介质中,加入过量的硝酸银溶液,以硫酸铁铵作指示剂,用硫氰酸钾溶液滴定,以硝酸银溶液的实际消耗量计算垃圾中氯的含量。

5.2 试剂和材料

所用试剂,除另有说明外,均应为符合国家现行标准的分析纯试剂,实验用水均应使用蒸馏水或去离子水。

5.2.1 艾士卡混合剂:称取 2 份质量的氧化镁及 1 份质量的无水碳酸钠研细至粒度小于 0.2 mm,混匀。

5.2.2 浓硝酸(HNO_3), $\rho=1.41 \text{ g/mL}$ 。

5.2.3 正己醇,化学纯。

5.2.4 硝酸银溶液,10 g/L 水溶液。

5.2.5 硝酸银标准溶液,0.025 mol/L:准确称取在 110℃ 烘 1 h 的优级纯硝酸银 4.247 2 g,溶于少量水中,再转入 1 000 mL 棕色容量瓶中,用蒸馏水稀释至刻度。也可直接使用市售有证标准溶液。

5.2.6 硫酸铁铵饱和溶液:将足够量硫酸铁铵溶于适量水中,继续加入硫酸铁铵至不再溶解。加入数毫升浓硝酸溶液去除溶液的褐色,取上层清液使用。

5.2.7 酚酞指示剂(10 g/L):1 g 酚酞溶于 100 mL 乙醇中。

5.2.8 标准硫氰酸钾溶液:称取 2.5 g 硫氰酸钾溶于适量水中,再转入 1 000 mL 容量瓶中,定容,摇匀。

用单标线移液管准确量取 10.0 mL 标准硝酸银溶液数份,分别注入数个烧杯中,加入 50 mL 蒸馏水,3 mL 浓硝酸及 1 mL 硫酸铁铵做指示剂,用硫氰酸钾溶液滴定至溶液由乳白色变为浅橙色为终点。记下硫氰酸钾溶液用量,按式(2)计算标准硫氰酸钾溶液浓度。

$$c_0 = \frac{c_1 \times V_1}{V_2} \dots\dots\dots (2)$$

式中:

c_0 ——标准硫氰酸钾溶液浓度,单位为摩尔每升(mol/L);

c_1 ——硝酸银标准溶液的浓度,单位为摩尔每升(mol/L);

V_1 ——吸取标准硝酸银溶液体积,单位为毫升(mL);

V_2 ——滴定时消耗硫氰酸钾溶液体积,单位为毫升(mL)。

5.2.9 标准氯化钠溶液:氯离子浓度为 0.1 mg/mL。准确称取在(500~600)°C灼烧 1 h 的优级纯氯化钠 0.329 8 g,溶于少量水中,再转入 2 000 mL 棕色容量瓶中,用蒸馏水稀释至刻度。

5.3 仪器和设备

- a) 瓷坩埚:(30~50)mL;
- b) 马弗炉;
- c) 磁力搅拌器;
- d) 分析天平:精度 0.1 mg。

5.4 分析步骤

5.4.1 准确称取试样(0.5~1.0)g,放入内盛 3 g 艾士卡混合剂的坩埚中,仔细混匀,再用 2 g 艾士卡混合剂覆盖,将坩埚送入马弗炉内,半启炉门,使炉温逐渐由室温升到(680±20)°C,并在该温度下加热 3 h。

5.4.2 将坩埚从马弗炉取出,冷却至室温,将坩埚中的烧灼物转入 250 mL 的烧杯中,用(50~60)mL 热水冲洗坩埚内壁,将冲洗液倒入烧杯中。

5.4.3 以定性滤纸过滤,用热水冲洗残渣(1~2)次,然后将残渣移入漏斗中,再用热水仔细冲洗滤纸和残渣,直到无氯离子为止(用 1%的硝酸银溶液检验)。过滤和冲洗残渣过程应控制滤液最后体积约为 110 mL。

5.4.4 于滤液中加 1 滴酚酞指示剂,用浓硝酸调至红色消失,再过量 5 mL,准确加入 5.00 mL 氯化钠标准溶液及 10.0 mL 硝酸银溶液,放置(2~3)min,加入(2~5)mL 正己醇,盖上表面皿,把烧杯放在磁力搅拌器上快速搅拌 1 min 后,加入 1 mL 硫酸铁铵溶液,用标准硫氰酸钾溶液滴定,溶液由乳白色变为浅橙色为终点。记下硫氰酸钾溶液体积。

5.4.5 试剂空白:除不加试样外,所有试剂用量及分析步骤均与试样测定一致。

5.5 结果计算与表示

垃圾中氯含量按式(3)计算:

$$c_{\text{Cl}} = \frac{0.03545 \times c_0 \times (V_0 - V_1)}{m_1} \times 100 \quad \dots\dots\dots (3)$$

式中:

- c_{Cl} ——生活垃圾中氯的含量, %;
- c_0 ——标准硫氰酸钾溶液浓度,单位为摩尔每升(mol/L);
- 0.035 45 ——氯的毫摩尔质量,单位为克每毫摩尔(g/mmol);
- m_1 ——称样量,单位为克(g);
- V_1 ——测定试样时消耗硫氰酸钾标准溶液体积,单位为毫升(mL);
- V_0 ——测定空白时消耗硫氰酸钾标准溶液体积,单位为毫升(mL)。

结果以 3 位有效数字表示,或保留 3 位小数。

5.6 精密度和准确度

3 家实验室对同一试样进行测定,每家实验室平行测定 6 次,平均值为 0.720%,所得相对标准偏差为 3.1%~4.8%,实验室间加标回收率分别为 85.8%~111.8%。

CJ/T 96—2013

6 有机质

生活垃圾中有机质的检测可采用灼烧法和重铬酸钾氧化法。

6.1 灼烧法

该方法按照称样量 2 g 计算,检出限为 0.5%。

6.1.1 方法原理

垃圾中的有机质可视为 600 °C 高温灼烧失重。

6.1.2 仪器和设备

- a) 马弗炉;
- b) 瓷坩埚,25 mL;
- c) 分析天平,0.1 mg;
- d) 干燥器。

6.1.3 分析步骤

称取 2.0 g 试样,精确至 0.000 1 g,置于已恒重的瓷坩埚中(坩埚空烧 2 h)。将坩埚放入马弗炉中升温至 600 °C,恒温(6~8)h 后取出坩埚移入干燥器中,冷却后称重,再将坩埚重新放入马弗炉中同样温度下灼烧 10 min,同样冷却称重,直到恒重。

6.1.4 结果计算与表示

有机质的含量按式(4)计算:

$$c_{om} = \frac{m_1 - m_2}{m_3(1 + c_i)} \times 100\% \quad \dots\dots\dots(4)$$

式中:

- c_{om} ——试样中有机质的含量,%;
- m_1 ——坩埚和烘干试样重,单位为克(g);
- m_2 ——坩埚和灼烧后试样重,单位为克(g);
- c_i ——塑料在垃圾干基中的百分比,%;
- m_3 ——称样量,单位为克(g)。

结果以 3 位有效数字表示。

6.1.5 注意事项

- 6.1.5.1 烘干恒重应视为每次烘干后称重相差不超过 0.2 mg。
- 6.1.5.2 在马弗炉中灼烧时间应视试样灼烧的完全程度,可适当延长或缩短。

6.2 重铬酸钾氧化法

该方法按照称样量 0.3 g 计算,检出限为 2.5%。

6.2.1 方法原理

重铬酸钾氧化法是利用水浴加热消煮的方法来加速有机质的氧化,使试样中的有机碳氧化成二氧

化碳,而重铬酸离子被还原成三价铬离子,剩余的重铬酸钾用硫酸亚铁标准溶液滴定。根据有机碳被氧化前后重铬酸离子数量的变化,就可算出有机碳含量,乘以系数 1.724 得到有机质的含量。

6.2.2 试剂和材料

所用试剂,除另有说明外,均应为符合国家现行标准的分析纯试剂,实验用水均应使用去离子水或蒸馏水。

6.2.2.1 浓硫酸(H_2SO_4), $\rho=1.84\text{ g/mL}$ 。

6.2.2.2 重铬酸钾标准溶液 $c\left[\frac{1}{6}(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7)\right]=1.0\text{ mol/L}$:基准重铬酸钾于(140~150) $^\circ\text{C}$ 烘干(3~4)h,冷却后称取 49.031 g,加 400 mL 水,必要时可加热使其溶解,冷却后用蒸馏水定容至 1 000 mL,摇匀备用。也可直接使用市售有证标准溶液。

6.2.2.3 重铬酸钾标准溶液 $c\left[\frac{1}{6}(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7)\right]=0.1\text{ mol/L}$:取 $c\left[\frac{1}{6}(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7)\right]=1.0\text{ mol/L}$ 的重铬酸钾标准溶液 100 mL,加水稀释定容至 1 000 mL,摇匀备用。

6.2.2.4 邻啡罗啉指示剂:1.485 g 邻啡罗啉($\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$)及 0.695 g 硫酸亚铁($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)溶于水中,稀释定容至 100 mL,贮于棕色瓶中。

6.2.2.5 硫酸亚铁溶液,0.1 mol/L:28.0 g 硫酸亚铁($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$,分析纯)或 40.0 g 硫酸亚铁铵 $[(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$,分析纯],溶解于水中,加 20 mL 浓硫酸,用蒸馏水定容至 1 000 mL。

硫酸亚铁溶液(0.1 mol/L)的标定:吸取重铬酸钾标准溶液(6.2.2.3)20.00 mL 放入 150 mL 三角瓶中,加入浓硫酸(3~5)mL,邻啡罗啉指示剂(2~3)滴,用硫酸亚铁溶液滴定,溶液由橙黄经蓝绿到棕红色为终点,记录硫酸亚铁溶液的消耗量,其准确浓度按式(5)计算:

$$c_0 = \frac{c_1 \times V_1}{V_2} \dots\dots\dots (5)$$

式中:

c_0 ——硫酸亚铁溶液的摩尔浓度,单位为摩尔每升(mol/L);

c_1 ——重铬酸钾标准溶液的浓度,单位为摩尔每升(mol/L);

V_1 ——吸取重铬酸钾标准溶液体积,单位为毫升(mL);

V_2 ——滴定时消耗硫酸亚铁溶液体积,单位为毫升(mL)。

6.2.3 仪器和设备

- a) 分析天平,0.1 mg;
- b) 水浴锅;
- c) 容量瓶,250 mL;
- d) 锥形烧瓶,250 mL;
- e) 滴定管,50 mL。

6.2.4 分析步骤

6.2.4.1 称样

称取约 0.3 g(精确到 0.000 1 g)生活垃圾试样于 250 mL 容量瓶中,准确加入 30.00 mL 重铬酸钾标准溶液(6.2.2.2),充分摇匀后加入 60 mL 浓硫酸,缓缓摇动 1 min。

6.2.4.2 消煮

在容量瓶上加一弯颈小漏斗,置于沸水中保温 30 min(每隔约 5 min 摇动一次),取出,加水至接近

CJ/T 96—2013

刻度,冷却至室温,定容,摇匀后待用。如煮沸后的溶液呈绿色,表示重铬酸钾用量不足,应减少称量,重新按上述步骤称样、消煮。

6.2.4.3 滴定

- a) 分取 20 mL 上述溶液于 250 mL 锥形瓶中,加水约 50 mL,浓硫酸 1 mL,加邻啡罗啉指示剂 (3~4)滴,用 0.1 mol/L 硫酸亚铁滴定,溶液由橙黄经蓝绿到棕红色为终点;记录硫酸亚铁用量(V)。
- b) 每批分析时,应做(2~3)个空白标定;按照相同分析步骤,除不加试样外,使用相同的试剂,进行空白试验,记录硫酸亚铁用量(V_0)。

注:如果滴定试样所用硫酸亚铁溶液的用量不到空白试验所用硫酸亚铁溶液用量的三分之一,则应减少称样量,重新测定。

6.2.5 结果计算与表示

有机质含量按式(6)计算:

$$c_{om} = \frac{c_0 \times (V_0 - V) \times 0.003 \times 1.5 \times 1.724}{m \times (1 - X_0) \times D} \times 100 \quad \dots\dots\dots (6)$$

式中:

- c_{om} ——生活垃圾中有机质的含量, %;
- c_0 ——硫酸亚铁溶液的摩尔浓度,单位为摩尔每升(mol/L);
- V_0 ——空白标定用去硫酸亚铁溶液体积,单位为毫升(mL);
- V ——滴定垃圾试样用去硫酸亚铁溶液体积,单位为毫升(mL);
- 0.003 —— $\frac{1}{4}$ 碳原子的摩尔质量,单位为克每毫摩尔(g/mmol);
- 1.724 ——将有机碳换算成有机质的系数;
- m ——试样质量,单位为克(g);
- 1.5 ——氧化校正系数;
- X_0 ——将风干试样换算到烘干试样换算系数;
- D ——稀释倍数:20/250。

结果以 3 位有效数字表示。

6.2.6 精密度和准确度

3 家实验室对同一试样进行测定,每家实验室平行测定 6 次,平均值为 56.1%,所得相对标准偏差为 0.9%~2.8%。

7 总铬

生活垃圾中总铬的检测可采用二苯碳酰二肼比色法、火焰原子吸收分光光度法和电感耦合等离子体发射光谱法。

7.1 二苯碳酰二肼比色法

生活垃圾消解液的检出限为 0.004 mg/L。

7.1.1 方法原理

试样经过硫酸、硝酸消解后,含总铬化合物变成可溶性,用高锰酸钾溶液将三价铬氧化成为六价铬,

用叠氮化钠溶液分解消解液中过量的高锰酸钾。在酸性条件下六价铬与二苯碳酰二肼反应生成紫红色化合物,于波长 540 nm 处测定吸光度,吸光度大小与总铬含量成正比。

7.1.2 试剂和材料

所用试剂,除另有说明外,均应为符合国家现行标准的分析纯试剂,实验用水均应使用去离子水或蒸馏水。

7.1.2.1 浓硫酸(H_2SO_4), $\rho=1.84$ g/mL。

7.1.2.2 浓磷酸(H_2PO_4), $\rho=1.69$ g/mL。

7.1.2.3 浓硝酸(HNO_3), $\rho=1.41$ g/mL。

7.1.2.4 高锰酸钾(KMnO_4)溶液(m/V),0.5%。

7.1.2.5 叠氮化钠(NaN_3)溶液(m/V),0.5%。

注:叠氮化钠为剧毒试剂,操作过程中严防中毒。

7.1.2.6 二苯碳酰二肼丙酮溶液,0.25%:称取 0.25 g 二苯碳酰二肼($\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{N}_4\text{O}$)溶于适量丙酮(CH_3COCH_3)中,并用丙酮稀释至 100 mL。使用时配制。

7.1.2.7 磷酸溶液(V/V),1+1:把配成溶液加热至沸,并趁热滴加稀高锰酸钾溶液至微红色。

7.1.2.8 硫酸-磷酸混合液,5%:取浓硫酸、浓磷酸各 5 mL,慢慢倒入水中,并稀释至 100 mL,把混合液加热至沸后迅速滴加稀高锰酸钾溶液至微红色。

7.1.2.9 总铬标准储备液:准确称取 0.282 9 g 重铬酸钾[$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$,优级纯,并于(105~110) $^\circ\text{C}$ 烘 2 h]溶于水,然后转移到 1 000 mL 容量瓶中,并稀释至标线。此溶液铬的浓度为 100 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 。也可直接使用市售有证标准溶液。

7.1.2.10 总铬标准使用液:准确吸取总铬标准储备液 1.00 mL 于 100 mL 容量瓶中并稀释至标线。此溶液总铬的浓度为 1.0 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 。

7.1.3 仪器和设备

- a) 分光光度计;
- b) 电热板(带数显、温控);
- c) 分析天平,精度 0.1 mg;
- d) 具塞比色管,25 mL。

7.1.4 分析步骤

7.1.4.1 标准曲线的绘制

7.1.4.1.1 配制标准工作溶液

吸取总铬标准使用液 0.00 mL、0.50 mL、1.00 mL、3.00 mL、5.00 mL、8.00 mL、10.0 mL 分别于 25 mL 比色管中,加入硫酸-磷酸混合液 2.5 mL,再加入磷酸溶液 2 mL,摇匀,用蒸馏水稀释至标线。配制成标准溶液系列为每 25 mL 含有 0.00 μg 、0.50 μg 、1.00 μg 、3.00 μg 、5.00 μg 、8.00 μg 、10.0 μg 总铬。

7.1.4.1.2 显色与测定

向 7.1.4.1.1 各比色管中加入二苯碳酰二肼丙酮溶液 2.0 mL 迅速摇匀,放置 10 min。按仪器使用说明书调节仪器至最佳工作条件,用 3 cm 比色皿,以试剂空白为参比,于波长 540 nm 处测定吸光度。

CJ/T 96—2013

7.1.4.1.3 绘制标准曲线

以标准溶液的吸光度为纵坐标、对应的标准溶液的总铬含量为横坐标,绘制标准曲线。

7.1.4.2 试样的测定

7.1.4.2.1 试样的准备

- a) 称取试样约 0.5 g(精确至 0.000 1 g), 放于 150 mL 的锥形瓶中, 用少许水湿润试样后, 分别加浓硫酸、浓磷酸、浓硝酸各 3.0 mL 摇匀, 盖上小漏斗浸泡过夜, 然后置于电热板上加热消解(温度控制在 200 °C 以下)至冒白烟, 试样若仍未变白, 取下锥形瓶稍冷却后, 重复加入浓硝酸 1.5 mL, 再加热至冒大量白烟, 试样变白, 消解液呈淡黄绿色为止。
- b) 取下锥形瓶, 用蒸馏水冲洗小漏斗和瓶壁, 将消解液和残渣全部移入 100 mL 容量瓶中, 加水至标线摇匀、静置, 保留上清液 A, 用于测定。

7.1.4.2.2 试样的测定

吸取适量上清液 A 于 25 mL 比色管中, 加入磷酸溶液 2.0 mL, 滴加(1~2)滴高锰酸钾溶液至待测液呈紫红色, 将比色管置于水浴上加热煮沸 15 min, 若紫红色褪去可再补加 1 滴高锰酸钾溶液, 趁热滴加叠氮化钠溶液并不断振荡, 使紫红色恰好褪去, 立即放入冷水中, 冷却后加水至标线, 摇匀。以下步骤同 7.1.4.1.2。

7.1.4.2.3 空白试验

与试样测定同步进行空白试验, 除不加试样外, 所用试剂及其用量均应与试样测定相同。

7.1.5 结果计算与表示

总铬的含量按式(7)计算:

$$c_{Cr} = \frac{mV_1}{Vm_1} \dots\dots\dots(7)$$

式中:

c_{Cr} ——生活垃圾中总铬的含量, 单位为毫克每千克(mg/kg);

m ——标准曲线上查得的试样中铬含量, 单位为微克(μ g);

V_1 ——试样定容体积, 单位为毫升(mL);

V ——吸取消解液的体积, 单位为毫升(mL);

m_1 ——称样质量, 单位为克(g)。

结果以 3 位有效数字表示, 或保留 3 位小数。

7.1.6 精密度和准确性

测定 2 个试样, 每个试样分别做了 6 个平行样, 共进行了 4 批实验, 总铬含量分别为 34.2 mg/kg 和 61.8 mg/kg, 所得相对标准偏差为 1.5%~12.0%。在 0.5 g 试样中加入标准总铬(10~20) μ g 时, 回收率为 92.5%~98.2%。

7.2 火焰原子吸收分光光度法

生活垃圾消解液的检出限为 0.03 mg/L。

7.2.1 方法原理

试样经消解后, 含总铬化合物变成可溶性, 将消解后的溶液喷入空气-乙炔富燃火焰(黄色火焰)中,

总铬的化合物即可原子化,于波长 357.9 nm 处进行测量。

7.2.2 干扰和消除

共存元素的干扰受火焰状态和观测高度的影响很大,在实验时应特别注意。因为总铬的化合物在火焰中易生成难于熔融和原子化的氧化物,因此一般在试液中加入适当的助燃剂和干扰元素的抑制剂,如 NH_4Cl (或 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$, NH_4F 和 NH_4ClO_2 等)。加入 NH_4Cl 可增加火焰中的氯离子,使总铬生成易于挥发和原子化的氯化物,而且 NH_4Cl 还能抑制 Fe、Co、Ni、V、Al、Pb、Mg 的干扰。

7.2.3 仪器和设备

- a) 原子吸收分光光度计;
- b) 铬空心阴极灯;
- c) 空气压缩机;
- d) 分析天平,精度 0.1 mg;
- e) 微波消解器;
- f) 容量瓶,50 mL;
- g) 电热板。

7.2.4 试剂和材料

所用试剂,除另有说明外,均应为符合国家现行标准的分析纯试剂,实验用水均应使用去离子水或蒸馏水。

7.2.4.1 浓盐酸(HCl), $\rho=1.19$ g/mL。

7.2.4.2 浓硫酸(H_2SO_4), $\rho=1.84$ g/mL。

7.2.4.3 浓磷酸(H_3PO_4), $\rho=1.69$ g/mL。

7.2.4.4 浓硝酸(HNO_3), $\rho=1.41$ g/mL。

7.2.4.5 硝酸(HNO_3)(V/V),1+1。

7.2.4.6 王水:100 mL 浓硝酸+300 mL 浓盐酸。

7.2.4.7 过氧化氢(H_2O_2), $\rho=1.46$ g/mL。

7.2.4.8 总铬标准储备液:准确称取于 140 °C 烘干 2 h 并恒重的基准重铬酸钾 0.282 9 g,溶解于少量水中,移入 100 mL 容量瓶中,加入 3 mol/L HCl 20 mL,再用蒸馏水稀释至刻度,摇匀。此溶液总铬的浓度为 1.00 mg/mL。也可直接使用市售有证标准溶液。

7.2.4.9 总铬标准使用液:准确移取总铬标准储备液 5.00 mL 于 100 mL 容量瓶中,加入 3 mol/L HCl 20 mL,再用蒸馏水定容。此溶液总铬的浓度为 50 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 。

7.2.4.10 氯化铵水溶液,10%。

7.2.4.11 盐酸,3 mol/L。

7.2.4.12 乙炔气:纯度大于或等于 99.9%。

7.2.5 分析步骤

7.2.5.1 配置标准工作溶液

分别移取总铬标准使用液 0.00 mL、0.50 mL、1.00 mL、1.50 mL、2.00 mL、3.00 mL 于 50 mL 容量瓶,各加入 10% NH_4Cl 2.00 mL、3 mol/L HCl 10.0 mL 用蒸馏水定容,摇匀,待测。配制成标准溶液系列为每 50 mL 中含 0.00 μg 、25.0 μg 、50.0 μg 、75.0 μg 、100 μg 、150 μg 总铬。

CJ/T 96—2013

7.2.5.2 试样的准备

7.2.5.2.1 微波消解

称取约 0.3 g 的试样(精确至 0.000 1 g)于微波消解管中,在通风橱内向盛有试样的消解管中加入少量去离子水润湿试样,沿管壁加入 1.5 mL 过氧化氢,摇匀,进行预消解,待反应平稳后,加入 10 mL 王水,使酸和试样充分混合均匀,盖上内盖,拧紧外盖,均匀放入微波消解器中,关好炉门,按照仪器操作说明书操作,选择适当的功率进行消解。消解结束,待冷却后,取出消解管,拧下消解管盖子(操作过程中注意保护好手、眼睛以及身体的其他部位,以免被酸蒸气损伤),赶酸至(1~2) mL,冷却到室温,过滤于 50 mL 容量瓶中,用蒸馏水洗涤数次,并将洗涤液移入容量瓶,各加入 10% NH₄Cl 2.00 mL、3 mol/L HCl 10.0 mL 用蒸馏水稀释定容,摇匀,待测。

7.2.5.2.2 电热板消解

称取约 0.3 g 的试样(精确至 0.000 1 g)于聚四氟乙烯烧杯中,在通风橱内,向盛有试样的烧杯内加入 1 mL 去离子水,润湿试样,加入硝酸(1+1)10 mL,盖上表面皿于电热板上加热 10 min,冷却后再加入 5 mL 浓硝酸,盖上表面皿加热 30 min。此时的棕色烟雾为硝酸氧化试样所产生,重复此步骤,每次加硝酸 5 mL,直至无棕黄色烟雾产生,表示消解反应完成,冷却后加入少量去离子水及过氧化氢,加热进行过氧化反应,持续每次加 1 mL 过氧化氢,直至反应不再剧烈,注意加入过氧化氢总量不超过 10 mL,继续加热至溶液大约 5 mL,加入 10 mL 浓盐酸,盖上表面皿加热 15 min,冷却,过滤定容至 50 mL 容量瓶中,用蒸馏水洗涤数次,并将洗涤液移入容量瓶,定容,摇匀,待测。

7.2.5.3 空白试验

与试样同步进行空白试验,除不加试样外,所用试剂及用量应与试样测定相同。

7.2.5.4 试样测定

用 2.0 mg/L 总铬标准溶液调节仪器至最佳工作条件。将标准溶液和试液顺次喷入火焰,测量吸光度。试液吸光度扣除试剂空白的吸光度,从标准曲线上求出总铬的含量。

7.2.6 结果计算与表示

总铬的含量按式(8)计算:

$$c_{Cr} = \frac{m}{m_1} \dots\dots\dots(8)$$

式中:

c_{Cr} ——生活垃圾中总铬的含量,单位为毫克每千克(mg/kg);

m ——标准曲线上查得的试样中总铬含量,单位为微克(μ g);

m_1 ——称样质量,单位为克(g)。

结果以 3 位有效数字表示,或保留两位小数。

7.2.7 精密度和准确度

3 家实验室对同一试样进行测定,每家实验室平行测定 6 次,平均值为 120 mg/kg,所得相对标准偏差为 2.8%~7.6%,室间加标回收率分别为 82.0%~122.5%。

7.3 电感耦合等离子体发射光谱法(ICP-AES)

该方法适用于生活垃圾总铬、镉、铅的测定,生活垃圾消解液的检出限总铬为 0.01 mg/L、镉为

0.003 mg/L、铅为 0.05 mg/L。

7.3.1 方法原理

等离子体发射光谱法可以同时测定试样中多个元素的含量。当氩气通过等离子体火炬时,经射频发生器所产生的交变电磁场使其电离、加速并与其他氩原子碰撞。这种连锁反应使更多的氩原子电离,形成原子、离子、电子的粒子混合气体,即等离子体。等离子体火炬可达(6 000~8 000)K 的高温,由于温度很高,试样分子几乎完全解离,从而大大降低了化学干扰。消解处理过的试样经进样器中的雾化器被雾化并由氩气载入等离子体火炬中,气化的试样分子在等离子体火炬的高温下被原子化、电离、激发。不同元素的原子在激发或电离时可发射出特征光谱,所以等离子体发射光谱可用来定性测定试样中存在的元素。特征光谱的强弱与试样中原子浓度有关,与标准溶液进行比较,即可定量测定试样中各元素的含量。

7.3.2 干扰和消除

ICP-AES 法通常存在的干扰大致可分为两类:一类是光谱干扰,主要包括了连续背景和谱线重叠干扰,另一类是非光谱干扰,主要包括了化学干扰、电离干扰、物理干扰以及去溶剂干扰等,在实际分析过程中各类干扰很难截然分开。在一般情况下,必须予以补偿和校正。此外,物理干扰一般由试样的黏滞程度及表面张力变化而致;尤其是当试样中含有大量可溶盐或试样酸度过高,都会对测定产生干扰。消除此类干扰的最简单方法是将试样稀释。

- a) 基体元素的干扰:优化实验条件选择出最佳工作参数,无疑可减少 ICP-AES 法的干扰效应,但由于垃圾试样成分复杂,大量元素与微量元素间含量差别很大,因此来自大量元素的干扰不容忽视。表 1 列出了待测元素在建议的分析波长下的主要光谱干扰。

表 1 元素间干扰

测定元素	测定波长/nm	干扰元素	测定元素	测定波长/nm	干扰元素
Cd	214.44	Fe	Cr	202.55	Fe、Mo
	226.50	Fe		267.72	Mn、V、Mg
	228.80	As		283.56	Fe、Mo
Pb	202.35	Al			

- b) 干扰的校正:校正元素间干扰的方法很多,化学富集分离的方法效果明显并可提高元素的检出能力,但操作手续繁冗且易引入试剂空白;基体匹配法(配制与待测试样基体成分相似的标准溶液)效果十分令人满意,此种方法对于测定基体成分固定的试样,是理想的消除干扰的方法,但存在高纯试剂难于解决的问题,而且垃圾的基体成分变化莫测,在实际分析中,标准溶液的配制工作将是十分麻烦的;比较简单并且目前经常采用的方法是背景扣除法(凭实验,确定扣除背景的位置及方式)及干扰系数法。当存在单元素干扰时,可按公式 $K_i = \frac{Q' - Q}{Q_i}$ 求得干扰系数。式中 K_i 是干扰系数; Q' 是干扰元素加分析元素的含量; Q 是分析元素的含量; Q_i 是干扰元素的含量。通过配制一系列已知干扰元素含量的溶液在分析元素波长的位置测定其 Q' , 根据上述公式求出 K_i , 然后进行人工扣除或计算机自动扣除。鉴于垃圾的复杂性,可依据所用仪器的性能及待测试样的成分选择适当的元素谱线和适当的修正干扰的方法予以消除。

7.3.3 仪器和设备

- a) 电感耦合等离子发射光谱仪;

CJ/T 96—2013

- b) 天平,精度 0.1 mg;
- c) 微波消解器;
- d) 容量瓶;
- e) 电热板。

7.3.4 试剂和材料

所用试剂,除另有说明外,均应为符合国家现行标准的分析纯试剂,实验用水应使用去离子水或蒸馏水。

7.3.4.1 浓盐酸(HCl), $\rho=1.19$ g/mL。

7.3.4.2 浓硫酸(H₂SO₄), $\rho=1.84$ g/mL。

7.3.4.3 浓磷酸(H₃PO₄), $\rho=1.69$ g/mL。

7.3.4.4 浓硝酸(HNO₃), $\rho=1.41$ g/mL。

7.3.4.5 王水,100 mL 浓硝酸+300 mL 浓盐酸。

7.3.4.6 过氧化氢(H₂O₂), $\rho=1.46$ g/mL。

7.3.4.7 硝酸溶液(V/V),1+1。

7.3.4.8 氩气,纯度 $\geq 99.99\%$ 。

7.3.4.9 单元素标准储备液的配制:ICP-AES法所用的标准溶液,一般采用高纯金属(纯度不小于99.99%)或组成一定的盐类(基准物质)溶解配制成1.00 mg/mL的标准储备液。市售的金属有板状、线状、粒状、海绵状或粉末状等。为了称量方便,需将其切屑(粉末状除外),切屑时应防止由于剪切或车床切削带来的沾污,一般先用稀HCl或稀HNO₃迅速洗涤金属以除去表面的氧化物及附着的污物,然后用蒸馏水洗净。为干燥迅速,可用丙酮等挥发性强的溶剂进一步洗涤,以除去水分,最后用纯氩或氮气吹干。贮备溶液配制酸度保持在0.1 mol/L以上(见表2)。也可直接使用市售有证标准溶液。

表2 单元素标准储备液配制方法

元素	浓度/(mg/mL)	配制方法
Cr	1.00	称取1.000 0 g金属总铬,加热溶解于30 mL HCl(1+1)中,冷却,用蒸馏水定容至1 L
Pb	1.00	称取1.000 0 g金属铅,用30 mL HNO ₃ (1+1)加热溶解,冷却,用蒸馏水定容至1 L
Cd	0.10	称取0.100 0 g金属镉用30 mL HNO ₃ 溶解用蒸馏水定容至1 L

7.3.4.10 三种元素混合标准使用液的配制:准确移取单元素标准储备液镉10 mL、总铬10 mL、铅10 mL于1 000 mL容量瓶中,加入10 mL浓硝酸定容至刻度。此溶液镉的浓度为1 μ g/mL、总铬的浓度为10 μ g/mL、铅的浓度为10 μ g/mL,溶液配制酸度保持在0.1 mol/L以上。

7.3.5 分析步骤

7.3.5.1 试样的准备

7.3.5.1.1 微波消解

称取约0.3 g的试样(精确至0.000 1 g)于微波消解管中,在通风橱内向盛有试样的消解管中加入少量去离子水润湿试样,沿管壁加入1.5 mL过氧化氢,摇匀,进行预消解,待反应平稳后,加入10 mL王水,使酸和试样充分混合均匀,盖上内盖,拧紧外盖,均匀放入微波消解器中,关好炉门,按照仪器操作说明书操作,选择适当的功率进行消解。消解结束,待冷却后,取出消解管,拧下消解管盖子(操作过程中注意保护好手、眼睛以及身体的其他部位,以免被酸蒸气损伤),赶酸至(1~2) mL,冷却到室温,过滤

于 50 mL 容量瓶中,用蒸馏水洗涤数次,并将洗涤液移入容量瓶,定容,摇匀,待测。

7.3.5.1.2 电热板消解

称取约 0.3 g 的试样(精确至 0.000 1 g)于聚四氟乙烯烧杯中,在通风橱内,向盛有试样的烧杯内加入 1 mL 去离子水,润湿试样,加入硝酸(1+1)10 mL,盖上表面皿于电热板上加热 10 min,冷却后再加入 5 mL 浓硝酸,盖上表面皿加热 30 min。此时的棕色烟雾为硝酸氧化试样所产生,重复此步骤,每次加硝酸 5 mL,直至无棕黄色烟雾产生,表示消解反应完成,冷却后加入少量去离子水及过氧化氢,加热进行过氧化反应,持续每次加 1 mL 过氧化氢,直至反应不再剧烈,注意加入过氧化氢总量不超过 10 mL,继续加热至溶液大约 5 mL,加入 10 mL 浓盐酸,盖上表面皿加热 15 min,冷却,过滤定容至 50 mL 容量瓶中,用蒸馏水洗涤数次,并将洗涤液移入容量瓶,定容,摇匀,待测。

7.3.5.2 空白试验

与试样同步进行空白试验,除不加试样外,所用试剂及用量应与试样测定相同。

7.3.5.3 测定

按照所使用仪器说明书的有关规定,调节仪器至最佳工作条件,编制测定方法,然后进行测定。

7.3.5.3.1 将被测溶液吸入到等离子焰炬中,进行预扫描,测得其中待测元素大概浓度范围。

7.3.5.3.2 标准曲线:在 50 mL 容量瓶中加入待测元素标准溶液,各加入 5 mL 硝酸溶液(1+1),稀释至刻度,配置至少 5 个浓度的标准工作溶液,其浓度范围应包括由 7.3.5.3.1 所测得元素的大概浓度,将配好后的 5 个浓度标准工作液吸入到等离子焰炬中进行测定,根据发光强度和浓度绘制标准曲线,计算回归方程。

7.3.5.3.3 将空白溶液和被测溶液吸入到等离子焰炬中进行测定,依据标准曲线确定其中待测元素的含量,试样测量值扣除试剂空白的测量值,即为试样中所测元素总铬、铅、镉的含量。

7.3.6 结果计算与表示

总铬、铅、镉的含量按式(9)计算:

$$c_i = \frac{m}{m_1} \dots\dots\dots(9)$$

式中:

c_i ——生活垃圾中总铬、铅、镉的含量,单位为毫克每千克(mg/kg);

m ——标准曲线上查得的试样中总铬、铅、镉含量,单位为微克(μg);

m_1 ——称样质量,单位为克(g)。

总铬、铅结果以 3 位有效数字表示,或保留 1 位小数。

镉结果保留 3 位有效数字,或保留 2 位小数。

7.3.7 精密度和准确度

3 家实验室测定同一试样,每个试样分别做了 6 个平行样,总铬、镉、铅含量分别为 116 mg/kg、2.22 mg/kg、60.1 mg/kg,所得相对标准偏差分别为总铬 1.7%~7.2%,镉 4.1%~12.8%,铅 3.6%~6.6%。加标回收率分别为总铬 89.0%~110.5%,镉 88.3%~112.5%,铅 88.0%~109.4%。

7.3.8 注意事项

7.3.8.1 仪器要预热 1 h,以防波长漂移。

7.3.8.2 测定所使用的所有容器需清洗干净后,用 10%的热硝酸振荡清洗后,再用自来水、去离子水

CJ/T 96—2013

反复冲洗,以尽量降低空白背景。

7.3.8.3 若所测定试样中某些元素含量过高,应立即停止分析,并用2%硝酸溶液来冲洗进样系统。将试样稀释后,继续分析。

7.3.8.4 含量太低的元素,可浓缩后测定。

8 汞

生活垃圾中汞的检测可采用冷原子吸收分光光度法和原子荧光法。

8.1 冷原子吸收分光光度法

生活垃圾消解液的检出限为0.05 μg/L。

8.1.1 方法原理

因为汞蒸气对波长253.7 nm的紫外光具有强烈的吸收作用,试样通过消解/氧化将其中所有有机和无机态的汞转变为汞离子,再用氯化亚锡将汞离子还原成元素汞,用载气将汞原子载入测汞仪的吸收池进行测定。在一定条件下汞浓度与吸收值成正比。

8.1.2 试剂和材料

所用试剂,除另有说明外,均为符合国家现行标准的优级纯试剂,实验用水均应使用去离子水或蒸馏水。

8.1.2.1 浓硝酸(HNO₃), ρ=1.41 g/mL。

8.1.2.2 浓硫酸(H₂SO₄), ρ=1.84 g/mL。

8.1.2.3 浓盐酸(HCl), ρ=1.19 g/mL。

8.1.2.4 硝酸, 1 mol/L。

8.1.2.5 高锰酸钾(KMnO₄)溶液(m/V), 6%。

8.1.2.6 盐酸羟胺(HONH₂Cl)溶液(m/V), 10%。

8.1.2.7 过硫酸钾(K₂S₂O₈)溶液(m/V), 5%。

8.1.2.8 硝酸-重铬酸钾溶液:称取0.5 g重铬酸钾(K₂Cr₂O₇)溶于蒸馏水中,加入50 mL浓硝酸,稀释至1 000 mL。

8.1.2.9 氯化亚锡溶液, 40%:称取40 g氯化亚锡(SnCl₂·2H₂O),溶于40 mL浓盐酸中,微热溶解,澄清后用蒸馏水稀释至100 mL。

8.1.2.10 汞标准储备液:准确称取0.135 4 g氯化汞(HgCl₂)于烧杯中,用硝酸-重铬酸钾溶液溶解后,转移入1 000 mL容量瓶中,用硝酸-重铬酸钾溶液稀释至刻度,摇匀,此溶液汞浓度为100 μg/mL。也可直接使用市售有证标准溶液。

8.1.2.11 汞标准中间液:准确吸取汞标准储备液1.00 mL置于容量瓶中,用硝酸-重铬酸钾溶液稀释至标线,摇匀,此溶液汞浓度为1.0 μg/mL。

8.1.2.12 汞标准使用液:准确吸取汞标准中间液1.00 mL置于容量瓶中,用硝酸-重铬酸钾溶液稀释至标线,摇匀,此溶液汞浓度为0.01 μg/mL,该溶液在使用时配制。

玻璃对汞有吸附作用,锥形瓶、容量瓶、反应瓶等玻璃器皿每次使用后都需用10%硝酸溶液浸泡,随后用蒸馏水洗净备用。

8.1.3 仪器和设备

a) 测汞仪;

- b) 电热恒温水浴;
- c) 分析天平,精度 0.1 mg。

8.1.4 分析步骤

8.1.4.1 标准曲线的绘制

按仪器使用说明书调节好仪器后,准确吸取汞标准使用液 0.00 mL、1.00 mL、3.00 mL、5.00 mL、7.00 mL、10.0 mL 分别置于反应瓶中,用 1 mol/L 硝酸稀释至 10 mL,加 40%氯化亚锡 1.00 mL 立即进行测定,以减去零浓度的各测量值为纵坐标,相应汞含量为横坐标绘制曲线。

8.1.4.2 试样的测定

8.1.4.2.1 试样的消解

称取约 1 g 的试样(精确至 0.000 1 g)于 150 mL 锥形瓶中,加入 10.0 mL 浓硝酸,瓶口放一小漏斗静置过夜。然后加入 10.0 mL 浓硫酸,冷却后再加 2.00 mL 浓盐酸且盖好小漏斗,置锥形瓶于(65~75)°C(高温可导致汞的挥发)的恒温水浴中,消解至悬浊液澄清为止[通常需(4~5)h],从水浴中取出锥形瓶,将其放置到冷水浴中,冷却后慢慢加入 10.0 mL 6%高锰酸钾溶液,同时缓慢搅拌,静置 15 min,紧接着慢慢滴加 6%高锰酸钾溶液,并缓慢搅拌,直至高锰酸盐离子的紫色至少维持 15 min,然后加入 5.00 mL 5%过硫酸钾溶液,以保证有机汞化合物完全氧化,该混合物静置 4 h 或放置过夜,滴加 10%盐酸羟胺溶液,边滴边摇,直至紫红色和棕色褪尽,然后转移到 100 mL 容量瓶中,用蒸馏水定容,保留上清液 A 用于 8.1.4.2.2 的测定。

8.1.4.2.2 试样的测定

吸取 10.0 mL 上清液 A 于反应瓶中,加入 1.00 mL 40%氯化亚锡溶液,立即进行测定,并减去空白试验 8.1.4.3 的测定值。

8.1.4.3 空白试验

与试样测定同步进行空白试验,除不加试样外,所用试剂及用量应与试样测定相同。

注:在整个实验过程中,须在通风橱中或通风良好的地方进行。

8.1.5 结果计算与表示

汞含量按式(10)计算:

$$c_{\text{Hg}} = \frac{mV_1}{Vm_1} \dots\dots\dots (10)$$

式中:

c_{Hg} ——生活垃圾中汞的含量,单位为毫克每千克(mg/kg);

m ——标准曲线上查得的试样中汞含量,单位为微克(μg);

V_1 ——试样定容体积,单位为毫升(mL);

V ——吸取消解液的体积,单位为毫升(mL);

m_1 ——称样量,单位为克(g)。

结果以 3 位有效数字表示,或保留 3 位小数。

8.1.6 精密度和准确度

测定 2 个试样,每个试样分别做了 6 个平行样,共进行了 3 批实验,其含量为(0.04~0.45)mg/kg,

CJ/T 96—2013

所得相对标准偏差为 2.2%~11.0%。在 1 g 试样中加入标准汞(0.04~0.20) μg 时,回收率为 82.3%~99.8%。

8.2 原子荧光法

生活垃圾消解液的检出限为 0.005 $\mu\text{g/L}$ 。

8.2.1 方法原理

试样通过消解,将其中所有有机和无机态的汞转变为汞离子,汞被硼氢化钾(钠)还原成原子态汞,由载气(氙气)带入原子化器中,在特制汞空心阴极灯照射下,基态原子被激发至高能态,受激发原子从高能态返回到基态时,发出特征波长的荧光,其荧光强度与汞含量成正比,与标准系列比较,确定试样中待测元素的含量。

8.2.2 试剂和材料

所用试剂,除另有说明外,均应符合国家现行标准的分析纯试剂,实验用水均应使用去离子水或蒸馏水,其中汞含量要尽可能少。如采用试剂导致空白值偏高应采用级别更高的试剂。

8.2.2.1 浓硝酸(HNO_3), $\rho=1.41 \text{ g/mL}$,优级纯。

8.2.2.2 重铬酸钾($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$),优级纯。

8.2.2.3 汞标固定液:称取 0.5 g 重铬酸钾($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$)溶于蒸馏水中,加入 50 mL 浓硝酸,稀释至 1 000 mL。

8.2.2.4 硼氢化钾(钠)溶液,称取硼氢化钾 0.1 g 溶解于预先加有氢氧化钾 1 g 的 200 mL 水中,现用现配。或者按照仪器使用说明书要求配置。

8.2.2.5 汞标准储备液:准确称取 0.108 0 g 氧化汞(HgO)于烧杯中,用汞标固定液溶解后,转移至 1 000 mL 容量瓶中,再用固定液稀释至标线,摇匀。此溶液汞浓度为 0.1 mg/mL 。也可直接使用市售有证标准溶液。

8.2.2.6 汞标准使用液:准确吸取汞标准储备液按照 10 倍的关系逐级稀释至 0.01 $\mu\text{g/mL}$,每次使用汞标固定液稀释至标线。

8.2.2.7 浓盐酸(HCl), $\rho=1.19 \text{ g/mL}$,优级纯。

8.2.2.8 盐酸载流液(V/V):5%。

8.2.3 仪器和设备

- a) 原子荧光仪;
- b) 微波消解器;
- c) 分析天平,精度 0.1 mg;
- d) 电热板。

8.2.4 分析步骤

8.2.4.1 试样的消解

试样的消解采用 8.1.4.2.1 的方法或按下述方法进行。

称取约 0.3 g 的试样(精确至 0.000 1 g)于微波消解管中,在通风橱中加入 10 mL 浓硝酸,使酸和试样充分混合均匀,盖上内盖,拧紧外盖,均匀放入微波消解器中,关好炉门,按照仪器操作说明书操作,选择适当的功率,进行消解。消解结束,待冷却后,取出消解管,拧下消解管盖子(操作过程中注意保护

好手、眼睛以及身体的其他部位,以免被酸蒸气损伤),过滤于 50 mL 容量瓶中,用蒸馏水洗涤数次,并将洗涤液移入容量瓶,定容,摇匀,待测。

8.2.4.2 试样的测定

吸取适量溶液(8.2.4.1)于 50 mL 容量瓶中,加入硝酸 2 mL,定容。通过蠕动泵进样测定(调整进样和进硼氢化钾溶液流速为 0.5 mL/s),设定仪器分析参数,保证进样量的准确性和一致性,按照仪器操作规程进行测定,记录相应的相对荧光强度值,从标准曲线上查得测定溶液中汞的含量。测定所得值扣除空白溶液中的值即测定试样中汞含量值。

8.2.4.3 空白试验

与试样同步进行空白试验,除不加试样外,所用试剂及用量应与试样测定相同。

8.2.4.4 标准曲线的绘制

准确吸取汞标准使用液 0.00 mL、0.50 mL、1.00 mL、2.00 mL、4.00 mL、6.00 mL、8.00 mL 分别置于 50 mL 容量瓶中,加入硝酸 2.00 mL,定容,摇匀。配制标准溶液系列为每 50 mL 中含 0.00 μg 、0.005 μg 、0.010 μg 、0.020 μg 、0.040 μg 、0.060 μg 、0.080 μg 汞。按试样测定步骤进行操作,绘制标准曲线。

8.2.5 结果计算与表示

汞含量按式(11)计算:

$$c_{\text{Hg}} = \frac{mV_1}{Vm_1} \dots\dots\dots(11)$$

式中:

c_{Hg} ——生活垃圾中汞的含量,单位为毫克每千克(mg/kg);

m ——标准曲线上查得的已扣除空白试验测定值后的试验中汞含量,单位为微克(μg);

V_1 ——试样定容体积,单位为毫升(mL);

V ——吸取消解液的体积,单位为毫升(mL);

m_1 ——称样量,单位为克(g)。

结果以 3 位有效数字表示,或保留 3 位小数。

8.2.6 精密度和准确度

3 家实验室对同一试样进行测定,每家实验室平行测定 6 次,平均值为 0.518 mg/kg,所得相对标准偏差为 6.0%~14.8%,室间加标回收率为 62.0%~146.2%。

8.2.7 注意事项

玻璃对汞有吸附作用,锥形瓶、容量瓶、反应瓶等玻璃器皿每次使用后都需用 10%硝酸溶液浸泡,随后用蒸馏水洗净备用。

9 pH 值

生活垃圾中 pH 值的检测可采用电极法。

CJ/T 96—2013

9.1 方法原理

以玻璃电极为指示电极,饱和甘汞电极为参比电极组成电池,当电极插入试样浸提液时,两者之间产生一电位差,由于参比电极的电位是固定的,因而该电位差的大小取决于试样中氢离子活度,氢离子活度的负对数即为 pH 值。

9.2 试剂和材料

所用试剂,除另有说明外,均应为符合国家现行标准的分析纯试剂,实验用水均应使用蒸馏水或去离子水。

9.2.1 pH 标准缓冲溶液(pH=4.008,25 °C):准确称取(105~130)°C干燥 2 h 并恒重的邻苯二甲酸氢钾($\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$)10.21 g(精确至 0.001 g),溶于适量水中,定容至 1 000 mL。也可直接使用市售有证标准溶液。

9.2.2 pH 标准缓冲溶液(pH=6.865,25 °C):准确称取在(105~130)°C干燥 2 h 并恒重的磷酸二氢钾(KH_2PO_4)3.388 g 和磷酸氢二钠(Na_2HPO_4)3.531 g(精确至 0.001 g)一并溶于适量水中,定容至 1 000 mL。也可直接使用市售有证标准溶液。

9.2.3 pH 标准缓冲溶液(pH=9.18,25 °C):准确称取在(105~130)°C干燥 2 h 并恒重的硼酸钠($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$)3.819 g(精确至 0.001 g),溶于适量水中,定容至 1 000 mL。也可直接使用市售有证标准溶液。

9.2.4 氯化钾(KCl)溶液(0.1 mol/L):准确称取在(100~130)°C干燥 2 h 并恒重的氯化钾 7.45 g(精确至 0.001 g),溶于适量水中,定容至 1 000 mL。也可直接使用市售有证标准溶液。

9.2.5 试验用水:本标准所用的蒸馏水均需在使用前煮沸数分钟,排出二氧化碳冷却后使用。

9.3 仪器和设备

- a) 酸度计(pH 计);
- b) pH 玻璃电极、饱和甘汞电极或 pH 复合电极;
- c) 分析天平,精度 0.1 mg。

9.4 分析步骤

9.4.1 按照仪器使用说明书,选择与被测试样 pH 接近的两种标准缓冲溶液进行仪器校准。

9.4.2 称取生活垃圾试样 5 g 于 50 mL 烧杯中,加入 0.1 mol/L KCl 溶液 40 mL,用小玻璃棒搅拌均匀,放置 30 min 后测定,放置期间搅拌(1~2)次,测定时轻轻转动烧杯以促使溶液均匀并达到电化学平衡,静置片刻,待读数稳定时记下 pH 值。更换试样时,应用蒸馏水充分冲洗电极,用滤纸吸去电极上的水分即可进行下一个试样的测定。

9.5 结果计算与表示

用酸度计测定 pH 时,可直接读取 pH 值,不需计算,结果保留两位小数。

9.6 注意事项

9.6.1 pH 标准缓冲溶液也可使用市售有证标准溶液,按照说明使用;温度影响电极电位和水的电离平衡,测定时,需将温度调至与 pH 标准缓冲溶液、待测试液温度一致。不同温度下各标准缓冲溶液的 pH 见表 3。

表 3 pH 标准缓冲溶液在不同温度下的变化

温度 ℃	邻苯二甲酸氢钾 标准缓冲溶液 pH 值	磷酸盐 标准缓冲溶液 pH 值	硼酸盐 标准缓冲溶液 pH 值
10	4.00	6.92	9.33
15	4.00	6.90	9.28
20	4.00	6.88	9.23
25	4.00	6.86	9.18
30	4.01	6.85	9.14

9.6.2 配好的标准缓冲溶液应贮存于聚乙烯瓶或硬质玻璃瓶中密封保存,在室温下保存(1~2)个月,温度为 4℃时,可延长保存期限。使用过的标准缓冲溶液不应倒回原液中混存,如出现浑浊、沉淀,则不能使用。

9.6.3 长时间存放的玻璃电极应在水中浸泡 24 h,使之活化后才能使用,甘汞电极腔内应充满饱和氯化钾溶液;复合电极应及时补充参比液(一般为 3 mol/L KCl 溶液)。

10 镉

生活垃圾中镉的检测可采用火焰原子吸收分光光度法、石墨炉原子吸收分光光度法及电感耦合等离子体发射光谱法,电感耦合等离子体发射光谱法见 7.3。

10.1 火焰原子吸收分光光度法

生活垃圾消解液的检出限为 0.05 mg/L。

10.1.1 方法原理

试样经硝酸、高氯酸消解后,直接吸入火焰,火焰中形成的原子蒸气对光源发射的特征电磁辐射产生吸收,将测得的试样吸光度与标准溶液吸光度比较,确定试样中待测元素的含量。

10.1.2 试剂和材料

所用试剂,除另有说明外,均应为符合国家现行标准的分析纯试剂,实验用水应使用去离子水或蒸馏水。

10.1.2.1 硝酸(HNO₃), $\rho=1.41$ g/mL。

10.1.2.2 高氯酸(HClO₄), $\rho=1.68$ g/mL。

10.1.2.3 硝酸溶液(V/V),1+1。

10.1.2.4 浓盐酸(HCl), $\rho=1.19$ g/mL,优级纯。

10.1.2.5 盐酸溶液(V/V),1+1。

10.1.2.6 盐酸溶液(V/V),1%。

10.1.2.7 镉标准储备液:准确称取 0.100 0 g 光谱纯试剂,用 5 mL 硝酸溶液(1+1),稍加热至完全溶解,转移到 1 000 mL 容量瓶中,用蒸馏水稀释至标线。此溶液镉的浓度为 100 μ g/mL。也可直接使用市售有证标准溶液。

10.1.2.8 镉标准中间溶液:吸取 5.00 mL 镉标准储备液于 100 mL 容量瓶中,用 1% 盐酸溶液定容。此溶液镉的浓度为 5 μ g/mL。

CJ/T 96—2013

10.1.2.9 镉标准使用溶液:吸取镉标准使用溶液 A 5.00 mL 于 100 mL 容量瓶中,用 1% 盐酸溶液定容至标线。此溶液镉的浓度为 0.25 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 。使用时配制。

10.1.3 仪器和设备

- a) 原子吸收分光光度计(具背景校正装置及附件);
- b) 镉元素灯;
- c) 容量瓶;
- d) 分析天平,精度 0.1 mg;
- e) 电热板(带数显、温控);
- f) 空气压缩机。

10.1.4 分析步骤

10.1.4.1 标准曲线的绘制

分别吸取镉标准使用溶液 0.00 mL、2.00 mL、4.00 mL、6.00 mL、8.00 mL 于 50 mL 容量瓶中,用 1% 盐酸溶液定容。摇匀,配制成标准溶液系列为每 50 mL 中含 0.00 μg 、0.50 μg 、1.00 μg 、1.50 μg 、2.00 μg 镉。按照所使用仪器说明书的有关规定调节仪器至最佳工作状态,用配置标准空白调零后,由低浓度到高浓度的顺序逐个测定标准溶液,用扣除标准空白后的吸光度与相对应的浓度绘制标准曲线。

10.1.4.2 试样的测定

- a) 称取试样 2.0 g,精确至 0.000 1 g,于 250 mL 三角瓶中,加少许蒸馏水湿润试样,加浓硝酸 10 mL,盖上小漏斗在电热板上低温(120 $^{\circ}\text{C}$)消解近干,取下冷却后再加 5 mL 高氯酸(视试样中有机质的量而定,继续消化至白烟几乎赶尽,残渣变成灰白色近干为止。取下三角瓶冷却后加入 1 mL 盐酸(1+1),溶解后将溶液转移到 50 mL 容量瓶中定容,与试样同步进行空白试验,除不加试样外,所用试剂及用量应与试样测定相同。
- b) 吸取适量上述溶液于 50 mL 容量瓶中,用 1% 盐酸溶液定容,摇匀,与测定标准溶液同样测定试样和试剂空白,根据扣除试剂空白后的吸光度,从标准曲线查出试样浓度。

10.1.5 结果计算与表示

镉的含量按式(12)计算:

$$c_{\text{Cd}} = \frac{mV_1}{Vm_1} \dots\dots\dots(12)$$

式中:

c_{Cd} ——生活垃圾中镉的含量,单位为毫克每千克(mg/kg);

m ——标准曲线上查得的试样中镉含量,单位为微克(μg);

V_1 ——试样定容体积,单位为毫升(mL);

V ——吸取消化液的体积,单位为毫升(mL);

m_1 ——称样量,单位为克(g)。

结果以 3 位有效数字表示,或保留 3 位小数。

10.1.6 精密度和准确度

实验室测得 6 批试样,镉的相对标准偏差为 7.6%,加标回收率为 90.0%~97.0%。

10.2 石墨炉原子吸收分光光度法

生活垃圾消解液的检出限为 $0.1 \mu\text{g/L}$ 。

10.2.1 方法原理

试样通过消解,将其中所有镉转变为镉离子,将试样注入石墨管,用电加热方式使石墨管升温,试样蒸发离解形成原子蒸气,对来自光源的特征电磁辐射产生吸收。将测得的试样吸光度和标准吸光度进行比较,确定试样中待测元素的含量。

10.2.2 干扰和消除

石墨炉原子吸收分光光度法的基体效应比较显著和复杂。在原子化过程中,试样基体蒸发,在短波长范围出现分子吸收或光散射,产生背景吸收。可以用连续光源背景校正法或塞曼偏振光校正法、自吸收法进行校正,也可采用邻近的非特征吸收线校正法,或通过试样稀释降低试样中的基体浓度。另一类基体效应是试样中基体参加原子化过程中的气相反应,使被测元素的原子对特征辐射的吸收增强或减弱,产生正干扰或负干扰。在一定的条件下,采用标准加入法或使用基体改良剂,硝酸钡是用于测量铅的最好基体改良剂。

10.2.3 试剂和材料

所用试剂,除另有说明外,均应符合国家现行标准的分析纯试剂,实验用水均应使用去离子水或蒸馏水。

10.2.3.1 浓硝酸(HNO_3), $\rho=1.41 \text{ g/mL}$,优级纯。

10.2.3.2 硝酸(V/V),1+1。

10.2.3.3 硝酸(V/V),0.5%。

10.2.3.4 浓盐酸(HCl), $\rho=1.19 \text{ g/mL}$,优级纯。

10.2.3.5 盐酸,3 mol/L。

10.2.3.6 过氧化氢(H_2O_2), $\rho=1.46 \text{ g/mL}$ 。

10.2.3.7 镉标准储备液:准确称取 0.1000 g 基准试剂,用 5 mL 硝酸溶液(1+1)稍加热至完全溶解,转移到 1000 mL 容量瓶中,用蒸馏水稀释至标线。此溶液镉的浓度为 $100 \mu\text{g/mL}$ 。也可直接使用市售有证标准溶液。

10.2.3.8 镉标准使用溶液:准确吸取镉标准储备按照 10 倍的关系逐级稀释至 $20 \mu\text{g/L}$,用 0.5%硝酸定容,使用时配制。

10.2.3.9 硝酸钡溶液:称取硝酸钡 0.108 g 溶于 10.0 mL 硝酸溶液(1+1),用蒸馏水定容至 500 mL 。

10.2.4 仪器和设备

- a) 原子吸收分光光度计;
- b) 镉元素灯;
- c) 石墨炉装置、背景校正装置及其他有关附件;
- d) 分析天平,精度 0.1 mg ;
- e) 容量瓶。

10.2.5 分析步骤

10.2.5.1 试样的消解

10.2.5.1.1 电热板消解

称取约 0.3 g 的试样(精确至 0.0001 g)于聚四氟乙烯烧杯中,在通风橱内,向盛有试样的烧杯内

CJ/T 96—2013

加入 1 mL 去离子水,润湿试样,加入硝酸(1+1)10 mL,盖上表面皿于电热板上加热 10 min,冷却后再加入 5 mL 浓硝酸,盖上表面皿加热 30 min。此时的棕色烟雾为硝酸氧化试样所产生,重复此步骤,每次加硝酸 5 mL,直至无棕黄色烟雾产生,表示消化反应完成,冷却后加入少量去离子水及过氧化氢,加热进行过氧化反应,持续每次加 1 mL 过氧化氢,直至反应不再剧烈,注意加入过氧化氢总量不超过 10 mL,继续加热至溶液大约 5 mL,加入 10 mL 浓盐酸,盖上表面皿加热 15 min,冷却,过滤定容至 50 mL 容量瓶中,用蒸馏水洗涤数次,并将洗涤液移入容量瓶,定容,摇匀,待测。

10.2.5.1.2 微波消解

- a) 称取约 0.3 g 的试样(精确至 0.000 1 g)于微波消解管中,在通风橱中加入 10 mL 浓硝酸,使酸和试样充分混合均匀,盖上内盖,拧紧外盖,均匀放入微波消解器中,关好炉门,按照仪器操作说明书操作,选择适当的功率[根据消解管的数目调整发射功率。假设最大功率设为 1 600 W,(8~12)个消解管用 50%的功率,(13~20)个消解管用 75%功率,20 个消解管以上用 100%功率],进行消解。消解结束,待冷却后,取出消解管,拧下消解管盖子(操作过程中注意保护好手、眼睛以及身体的其他部位,以免被酸蒸气损伤),赶酸至(1~2)mL,冷却到室温,过滤于 50 mL 容量瓶中,用 0.5%硝酸洗涤数次,并将洗涤液移入容量瓶,加入 5 mL 硝酸钡溶液,用 0.5%硝酸定容,摇匀,待测。
- b) 与试样同步进行空白试验,除不加试样外,所用试剂及用量应与试样测定相同。

10.2.5.2 标准曲线的绘制

- a) 准确吸取镉标准使用液 0.00 mL、2.00 mL、4.00 mL、6.00 mL、8.00 mL、10.00 mL 分别置于 50 mL 容量瓶中,加入 5.00 mL 硝酸钡溶液,用 0.5%硝酸定容,摇匀。配制成标准溶液系列为每 50 mL 中含 0.00 μg 、0.04 μg 、0.08 μg 、0.12 μg 、0.16 μg 镉。
- b) 按所选择的仪器工作参数调好仪器,由低浓度到高浓度为顺序,依次在石墨管中注入 20 μL 标准样品,用扣除标准空白后的吸光度与相对应的浓度绘制标准曲线。

10.2.5.3 试样测定

在测量标准溶液的同时,测量空白样和试样,根据扣除空白样后的吸光度,从标准曲线查出试样中镉的浓度。

10.2.6 结果计算与表示

镉的含量按式(13)计算:

$$c_{\text{Cd}} = \frac{m}{m_1} \dots\dots\dots(13)$$

式中:

c_{Cd} ——生活垃圾中镉的含量,单位为毫克每千克(mg/kg);

m ——标准曲线上查得的试样中镉含量,单位为微克(μg);

m_1 ——称样量,单位为克(g)。

结果以 3 位有效数字表示,或保留 3 位小数。

10.2.7 精密度和准确度

3 家实验室对同一试样进行测定,每家实验室平行测定 6 次,平均值为 0.397 mg/kg,所得相对标准偏差为 11.2%~14%,室间加标回收率为 88.2%~111.3%。

10.2.8 注意事项

10.2.8.1 因仪器设备不同。石墨炉的工作参数差异较大,如果使用横向塞曼扣背景的仪器,可将灰化、原子化和清除温度降低(100~200)℃。

10.2.8.2 如果测定基体简单的水样可以不用硝酸钡基体改良剂。

10.2.8.3 基体改良剂硝酸钡也可硝酸镧或用磷酸二氢铵代替。

10.2.8.4 如果使用涂层石墨管,可以不加基体改良剂。

11 铅

生活垃圾中铅的检测可采用火焰原子吸收分光光度法、石墨炉原子吸收分光光度法和电感耦合等离子体发射光谱法。电感耦合等离子体发射光谱法见 7.3。

11.1 火焰原子吸收分光光度法

生活垃圾消解液的检出限为 0.2 mg/L。

11.1.1 方法原理

试样经硝酸、高氯酸消解后,直接吸入火焰,火焰中形成的原子蒸气对光源发射的特征电磁辐射产生吸收,将测得的试样吸光度与标准溶液吸光度比较,确定试样中待测元素的含量。

11.1.2 试剂和材料

所用试剂,除另有说明外,均应符合国家现行标准的分析纯试剂,实验用水均应使用去离子水或蒸馏水。

11.1.2.1 浓硝酸(HNO₃), $\rho=1.41$ g/mL。

11.1.2.2 高氯酸(HClO₃), $\rho=1.68$ g/mL。

11.1.2.3 硝酸溶液(V/V),1+1。

11.1.2.4 浓盐酸(HCl), $\rho=1.19$ g/mL,优级纯。

11.1.2.5 盐酸溶液(V/V),1+1。

11.1.2.6 盐酸溶液(V/V),1%。

11.1.2.7 铅标准储备液:准确称取 0.100 0 g 光谱纯铅试剂,用 5 mL 硝酸溶液(1+1)稍加热至完全溶解,转移到 1 000 mL 容量瓶中,用蒸馏水稀释至标线。此溶液含铅的浓度为 100 μ g/mL。也可直接使用市售有证标准溶液。

11.1.2.8 铅标准使用溶液:吸取 5.00 mL 铅标准储备液于 100 mL 容量瓶中,用 1%盐酸溶液定容。此溶液含铅的浓度为 5 μ g/mL。

11.1.3 仪器和设备

- a) 原子吸收分光光度计(具背景校正装置及附件);
- b) 铅空心阴极灯;
- c) 空气压缩机;
- d) 分析天平,精度 0.1 mg;
- e) 容量瓶;
- f) 电热板。

CJ/T 96—2013

11.1.4 分析步骤

11.1.4.1 标准曲线的绘制

分别吸取铅标准使用溶液 0.00 mL、2.00 mL、4.00 mL、6.00 mL、8.00 mL 于 50 mL 容量瓶中,用 1% 盐酸溶液定容。摇匀,配制成标准溶液系列为每 50 mL 中含 0.00 μg 、10.0 μg 、20.0 μg 、30.0 μg 、40.0 μg 铅。按照所使用仪器说明书的有关规定调节仪器至最佳工作状态,用配置标准空白调零后,由低浓度到高浓度的顺序逐个测定标准溶液,用扣除标准空白后的吸光度与相对应的浓度绘制标准曲线。

11.1.4.2 试样的测定

- a) 称取试样 2.0 g,精确至 0.000 1 g,于 250 mL 三角瓶中,加少许蒸馏水湿润试样,加浓硝酸 10 mL,盖上小漏斗在电热板上低温(120 $^{\circ}\text{C}$)消解近干,取下冷却后再加 5 mL 高氯酸(视试样中有机质的量而定),继续消化至白烟几乎赶尽,残渣变成灰白色近干为止。取下三角瓶冷却后加入 1 mL 盐酸(1+1),溶解后将溶液转移到 50 mL 容量瓶中定容,与试样同步进行空白试验,除不加试样外,所用试剂及用量应与试样测定相同。
- b) 吸取适量上述溶液于 50 mL 容量瓶中,用 1% 盐酸溶液定容,摇匀,与测定标准溶液同样测定试样和试剂空白,根据扣除试剂空白后的吸光度,从标准曲线查出试样浓度。

11.1.5 结果计算与表示

铅的含量按式(14)计算:

$$c_{\text{Pb}} = \frac{mV_1}{Vm_1} \dots\dots\dots(14)$$

式中:

- c_{Pb} ——生活垃圾中铅的含量,单位为毫克每千克(mg/kg);
- m ——标准曲线上查得的试样中铅含量,单位为微克(μg);
- V_1 ——试样定容体积,单位为毫升(mL);
- V ——吸取消化液的体积,单位为毫升(mL);
- m_1 ——称样量,单位为克(g)。

结果以 3 位有效数字表示,或保留 1 位小数。

11.1.6 精密度和准确度

实验室测得 6 批试样铅的相对标准偏差为 2.9%,加标回收率为 95%~102%。

11.2 石墨炉原子吸收分光光度法

生活垃圾消解液的检出限为 1 $\mu\text{g}/\text{L}$ 。

11.2.1 方法原理

试样通过消解,将其中所有铅转变为铅离子,将试样注入石墨管,用电加热方式使石墨管升温,试样蒸发离解形成原子蒸气,对来自光源的特征电磁辐射产生吸收。将测得的试样吸光度和标准吸光度进行比较,确定试样中待测元素的含量。

11.2.2 干扰和消除

石墨炉原子吸收分光光度法的基体效应比较显著和复杂。在原子化过程中,试样基体蒸发,在短波长范围出现分子吸收或光散射,产生背景吸收。可以用连续光源背景校正法或塞曼偏振光校正法、自吸

收法进行校正,也可采用邻近的非特征吸收线校正法,或通过试样稀释降低试样中的基体浓度。另一类基体效应是试样中基体参加原子化过程中的气相反应,使被测元素的原子对特征辐射的吸收增强或减弱,产生正干扰或负干扰。在一定的条件下,采用标准加入法或使用基体改良剂,硝酸钡是用于测量镉铅的最好基体改良剂。

11.2.3 试剂和材料

所用试剂,除另有说明外,均应为符合国家现行标准的分析纯试剂,实验用水均应使用去离子水或蒸馏水。

11.2.3.1 浓硝酸(HNO_3), $\rho=1.41\text{ g/mL}$,优级纯。

11.2.3.2 硝酸(V/V),1+1。

11.2.3.3 硝酸(V/V),0.5%。

11.2.3.4 浓盐酸(HCl), $\rho=1.19\text{ g/mL}$,优级纯。

11.2.3.5 盐酸,3 mol/L。

11.2.3.6 王水:100 mL 浓硝酸+300 mL 浓盐酸。

11.2.3.7 过氧化氢(H_2O_2), $\rho=1.46\text{ g/mL}$ 。

11.2.3.8 铅标准储备液:准确称取 0.100 0 g 光谱纯试剂,用 5 mL 硝酸溶液(1+1)稍加热至完全溶解,转移到 1 000 mL 容量瓶中,用蒸馏水稀释至标线。此溶液铅的浓度为 100 $\mu\text{g/mL}$ 。也可直接使用市售有证标准溶液。

11.2.3.9 铅标准使用溶液:准确吸取铅标准储备按照 10 倍的关系逐级稀释至 250 $\mu\text{g/L}$,用 0.5% 硝酸定容,使用时配制。

11.2.3.10 硝酸钡溶液:称取硝酸钡 0.108 g 溶于 10 mL 硝酸溶液(1+1),用蒸馏水定容至 500 mL。

11.2.4 仪器和设备

- a) 原子吸收分光光度计;
- b) 铅空心阴极灯;
- c) 石墨炉装置、背景校正装置及其他有关附件;
- d) 分析天平,精度 0.1 mg;
- e) 容量瓶;
- f) 电热板。

11.2.5 分析步骤

11.2.5.1 试样的消解

11.2.5.1.1 电热板消解

称取约 0.3 g 的试样(精确至 0.000 1 g)于聚四氟乙烯烧杯中,在通风橱内,向盛有试样的烧杯内加入 1 mL 去离子水,润湿试样,加入硝酸(1+1)10 mL,盖上表面皿于电热板上加热 10 min,冷却后再加入 5 mL 浓硝酸,盖上表面皿加热 30 min。此时的棕色烟雾为硝酸氧化试样所产生,重复此步骤,每次加硝酸 5 mL,直至无棕黄色烟雾产生,表示消化反应完成,冷却后加入少量去离子水及过氧化氢,加热进行过氧化反应,持续每次加 1 mL 过氧化氢,直至反应不再剧烈,注意加入过氧化氢总量不超过 10 mL,继续加热至溶液大约 5 mL,加入 10 mL 浓盐酸,盖上表面皿加热 15 min,冷却,过滤定容至 50 mL 容量瓶中,用蒸馏水洗涤数次,并将洗涤液移入容量瓶,定容,摇匀,待测。

11.2.5.1.2 微波消解

- a) 称取约 0.3 g 的试样(精确至 0.000 1 g)于微波消解管中,在通风橱中加入 10 mL 浓硝酸,使

CJ/T 96—2013

酸和试样充分混合均匀,盖上内盖,拧紧外盖,均匀放入微波消解器中,关好炉门,按照仪器操作说明书操作,选择适当的功率(根据消解管的数目调整发射功率。假设最大功率设为 1 600 W, (8~12)个消解管用 50%的功率,(13~20)个消解管用 75%功率,20 个消解管以上用 100%功率),进行消解。消解结束,待冷却后,取出消解管,拧下消解管盖子(操作过程中注意保护好手、眼睛以及身体的其他部位,以免被酸蒸气损伤),赶酸至(1~2)mL,冷却到室温,过滤于 50 mL 容量瓶中,用 0.5%硝酸洗涤数次,并将洗涤液移入容量瓶,加入 5 mL 硝酸钡溶液,用 0.5%硝酸定容,摇匀,待测。

b) 与试样同步进行空白试验,除不加试样外,所用试剂及用量应与试样测定相同。

11.2.5.2 标准曲线的绘制

a) 准确吸取铅标准使用液 0.00 mL、2.00 mL、4.00 mL、6.00 mL、8.00 mL、10.0 mL 分别置于 50 mL 容量瓶中,加入 5 mL 硝酸钡溶液,用 0.5%硝酸定容,摇匀。配制成标准溶液系列为每 50 mL 中含 0 μg、0.5 μg、1.0 μg、1.5 μg、2.0 μg、2.5 μg 铅。

b) 按所选择的仪器工作参数调好仪器,由低浓度到高浓度为顺序,依次在石墨管中注入 20 μL 标准样品,用扣除标准空白后的吸光度与相对应的浓度绘制标准曲线。

11.2.5.3 试样测定

在测量标准溶液的同时,测量空白样和试样,根据扣除空白样后的吸光度,从标准曲线查出试样中铅的浓度。

11.2.6 结果计算与表示

铅的含量按式(15)计算:

$$c_{\text{Pb}} = \frac{m}{m_1} \dots\dots\dots (15)$$

式中:

c_{Pb} ——生活垃圾中铅的含量,单位为毫克每千克(mg/kg);

m ——标准曲线上查得的试样中铅含量,单位为微克(μg);

m_1 ——称样量,单位为克(g)。

所得结果以 3 位有效数字表示,或保留 3 位小数。

11.2.7 精密度和准确度

3 家实验室对同一试样进行测定,每家实验室平行测定 6 次,平均值为 4.89 mg/kg,所得相对标准偏差为 4.6%~7.3%,室间加标回收率为 86.3%~121.2%。

11.2.8 注意事项

11.2.8.1 因仪器设备不同。石墨炉的工作参数差异较大,如果使用横向塞曼扣背景的仪器,可将灰化、原子化和清除温度降低(100~200)℃。

11.2.8.2 如果测定基体简单的水样可以不用硝酸钡基体改良剂。

11.2.8.3 基体改良剂硝酸钡也可硝酸镧或用磷酸二氢铵代替。

11.2.8.4 如果使用涂层石墨管,可以不加基体改良剂。

12 砷

生活垃圾中砷的检测可采用二乙基二硫代氨基-甲酸银分光光度法和原子荧光光谱法。

12.1 二乙基二硫代氨基-甲酸银分光光度法

生活垃圾消解液的检出限为 $7 \mu\text{g/L}$ 。

12.1.1 方法原理

在硫酸介质中,锌粒与酸作用产生新生态氢。在碘化钾和氯化亚锡存在下,可使五价砷还原为三价砷,三价砷与新生态氢作用生成砷化氢气体,通过用乙酸铅处理的脱脂棉除去硫化物后,吸收于二乙基二硫代氨基甲酸银-三乙醇胺-三氯甲烷溶液中,并生成红色络合物,在波长 510 nm 处测定吸收液的吸光度。吸收液中存在有机碱三乙醇胺,可促使还原反应的进行,并且能增加红色胶体银在溶剂中的稳定性。

12.1.2 试剂和材料

所用试剂,除另有说明外,均应符合国家现行标准的分析纯试剂,实验用水均应使用去离子水或蒸馏水。

12.1.2.1 无砷锌粒(Zn)。

12.1.2.2 高氯酸(HClO_4), $\rho=1.68 \text{ g/mL}$ 。

12.1.2.3 浓硫酸(H_2SO_4), $\rho=1.84 \text{ g/mL}$ 。

12.1.2.4 硫酸, 1 mol/L 。

12.1.2.5 硫酸溶液(V/V), 1+1。

12.1.2.6 氢氧化钠(NaOH)溶液, 20%: 20 g 氢氧化钠(NaOH)溶于蒸馏水中,并稀释至 100 mL。

12.1.2.7 乙酸铅 $[\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2]$ 溶液, 10%: 10 g 乙酸铅 $[\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2]$ 溶于蒸馏水中,并稀释至 100 mL。

12.1.2.8 碘化钾溶液(m/V), 15%: 15 g 碘化钾(KI)溶于蒸馏水中,并稀释至 100 mL,贮存于棕色瓶内(变黄不能用)。

12.1.2.9 氯化亚锡溶液(m/V), 40%: 40 g 氯化亚锡($\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)溶于浓盐酸(HCl)中,并用浓盐酸稀释至 100 mL,加数粒金属锡(Sn)保存。

12.1.2.10 乙酸铅棉球: 将 10 g 脱脂棉浸入 100 mL 10% 乙酸铅溶液中,浸透后取出晾干。

12.1.2.11 二乙基二硫代氨基甲酸银-三乙醇胺-三氯甲烷溶液, 0.25%: 称取 0.25 g 二乙基二硫代氨基甲酸银 $[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NCS}_2\text{Ag}]$,分别加入 50 mL 三氯甲烷(CHCl_3)和 2 mL 三乙醇胺 $[(\text{HOCH}_2\text{CH}_2)_3\text{N}]$,摇匀。再用三氯甲烷稀释至 100 mL,待溶解后静置 24 h,然后用慢速滤纸过滤于棕色瓶中,避光保存。

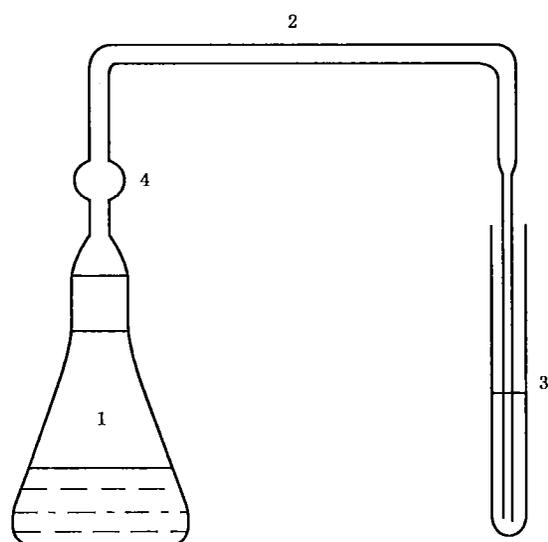
12.1.2.12 砷标准储备液: 准确称取 110°C 烘干 2 h 的三氧化二砷(As_2O_3) 0.1320 g ,置于 100 mL 烧杯中,加 5 mL 20% 氢氧化钠溶液,低温加热至三氧化二砷全部溶解后,以酚酞为指示剂,用 1 mol/L 硫酸中和至溶液无色,然后再加入 10 mL 1 mol/L 硫酸,转入 1 000 mL 容量瓶中,用蒸馏水稀释至标线。此溶液砷的浓度为 $100 \mu\text{g/mL}$ 。也可直接使用市售有证标准溶液。

12.1.2.13 砷标准使用液: 准确吸取 10.0 mL 砷标准储备液,置于 1 000 mL 容量瓶中,用蒸馏水稀释至标线。此溶液砷的浓度为 $1.00 \mu\text{g/mL}$ 。

12.1.3 仪器和设备

- a) 可见光分光光度计;
- b) 砷化氢发生器(见图 1);
- c) 分析天平,精度 0.1 mg ;
- d) 电热板(带数显、温控)。

CJ/T 96—2013



说明:

- 1——砷化氢发生瓶;
- 2——导气管;
- 3——吸收管;
- 4——乙酸铅棉花。

图 1 砷化氢发生与吸收装置图

12.1.4 分析步骤

12.1.4.1 标准曲线的绘制

12.1.4.1.1 配制标准工作溶液

分别吸取 0.00 mL、1.00 mL、3.00 mL、5.00 mL、7.00 mL、10.0 mL、15.0 mL 砷标准使用液于砷化氢发生器的锥形瓶中,配制成标准溶液系列为 0.00 μg 、1.00 μg 、3.00 μg 、5.00 μg 、7.00 μg 、10.0 μg 、15.0 μg 砷。

12.1.4.1.2 砷化氢的发生与吸收

将上述工作溶液加 8 mL 硫酸溶液(1+1),加水至 50 mL。再加入 5 mL 10%碘化钾溶液、2 mL 40%氯化亚锡溶液,混匀(每加一种试剂均需摇匀)放置 15 min。于各吸收管分别加入 5 mL 吸收液(12.1.2.11),插入装有乙酸铅棉球的导气管(每次用完后用三氯甲烷洗涤,并保持干燥备用),迅速向各发生瓶中倾入预先称好的 4 g 无砷锌粒塞紧瓶塞,在室温下反应 1 h。待反应完毕后,用三氯甲烷将吸收液体积补足至 5 mL,摇匀。保留吸收液 A 用于 12.1.4.1.3 的测定。

注:砷化氢为剧毒物质,全部反应过程应在通风橱内或通风良好的地方进行。

12.1.4.1.3 测定

用 1 cm 比色皿,于波长 510 nm 处,以试剂空白(零浓度)为参比测定由 12.1.4.1.2 得到的吸收液 A 的吸光度。

12.1.4.1.4 绘制标准曲线

以砷标准含量为横坐标,吸光度为纵坐标,绘制标准曲线。

12.1.4.2 试样的测定

12.1.4.2.1 试样的预处理

称取约 0.5 g 的试样(精确至 0.000 1 g)于砷化氢发生器的锥形瓶中,用少量水湿润试样,加 3 mL 浓硫酸,(8~10)滴高氯酸,瓶口放一小漏斗,于电热板上低温加热,逐渐升高温度至冒大量白烟(约 200 ℃),保持在此温度下,继续消解试样至完全变白,试液呈白色或淡黄色。取下锥形瓶,冷却至室温。

12.1.4.2.2 试样的反应

操作同 12.1.4.1.2,保留吸收液用于试样测定。

12.1.4.2.3 试样的测定

用 1 cm 比色皿,于波长 510 nm 处,以空白试验(12.1.4.3)为参比测定由 12.1.4.2.2 得到的吸收液的吸光度。

12.1.4.3 空白试验

与试样测定同步进行空白试验,除不加试样外,所用试剂及用量应与试样相同。

12.1.5 结果计算与表示

砷的含量按式(16)计算:

$$c_{As} = \frac{m}{m_1} \dots\dots\dots (16)$$

式中:

c_{As} ——生活垃圾中砷的含量,单位为毫克每千克(mg/kg);

m ——标准曲线上查得的试样中砷含量,单位为微克(μg);

m_1 ——称样量,单位为克(g)。

结果以 3 位有效数字表示,或保留 3 位小数。

12.1.6 精密度和准确度

测定 2 个试样,每个试样分别做了 6 个平行样,共进行 3 批实验,其含量为(2.0~12.5)mg/kg,所得相对标准偏差为 1.5%~7%。在 0.5 g 试样中加入标准砷(2.0~10.0) μg 时,回收率为 83.0%~98.5%。

12.2 原子荧光光谱法

生活垃圾消解液的检出限为 0.04 $\mu\text{g/L}$ 。

12.2.1 方法原理

试样通过消解,将其中所有砷转变为砷离子,在消解处理的试样中加入硫脲,砷被还原为三价,在酸性介质中加入硼氢化钾溶液,三价砷形成砷化氢,由载气(氩气)带入原子化器中,进而在氩氢火焰中原子化。在特制砷空心阴极灯照射下,基态原子被激发至高能态,在去活化回到基态时,发出特征波长的荧光,其荧光强度与砷含量成正比,与标准系列比较,确定试样中待测元素的含量。

12.2.2 干扰和消除

本方法存在的主要干扰元素是高含量的 Cu^{2+} 、 Co^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Ag^+ 、 Hg^{2+} 以及形成氢化物元素之间的

CJ/T 96—2013

互相影响等。一般的生活垃圾试样中,这些元素的含量在本方法的测定条件下,不应产生干扰。其他常见的阴阳离子也不会产生干扰。

12.2.3 试剂和材料

所用试剂,除另有说明外,均应为符合国家现行标准的分析纯试剂,实验用水均应使用去离子水或蒸馏水。

12.2.3.1 浓硝酸(HNO_3), $\rho=1.41\text{ g/mL}$,优级纯。

12.2.3.2 浓盐酸(HCl), $\rho=1.19\text{ g/mL}$,优级纯。

12.2.3.3 氢氧化钾($\rho=200\text{ g/L}$):称取 20 g 氢氧化钾(优级纯)溶于 100 mL 水中。

12.2.3.4 硝酸(V/V):1+1。

12.2.3.5 盐酸(V/V):20%。

12.2.3.6 盐酸(V/V):5%。

12.2.3.7 高氯酸(HClO_4), $\rho=1.68\text{ g/mL}$,优级纯。

12.2.3.8 王水:100 mL 浓硝酸+300 mL 浓盐酸。

12.2.3.9 过氧化氢(H_2O_2), $\rho=1.46\text{ g/mL}$ 。

12.2.3.10 硫脲抗坏血酸混合液:称取硫脲抗坏血酸各 10 g,用 100 mL 蒸馏水溶解,现用现配。

12.2.3.11 硼氢化钾溶液:称取硼氢化钾 4 g 溶解于预先加有氢氧化钾 1 g 的 200 mL 水中,现用现配。

12.2.3.12 砷标准储备液:准确称取 1.320 g 经过 105 °C 干燥 2 h 的优级纯三氧化二砷(As_2O_3)于烧杯中,用 25 mL 氢氧化钾溶液溶解,用 5% 盐酸稀释至 1 000 mL 容量瓶中,摇匀。此溶液砷浓度为 1 mg/mL。也可直接使用市售有证标准溶液。

12.2.3.13 砷标准使用液:准确吸取砷标准储备按照 10 倍的关系逐级稀释至 0.10 $\mu\text{g/mL}$ 。

注:砷标准使用液需用 5% 盐酸作为定容介质贮存。

12.2.3.14 氙气,纯度 $\geq 99.9\%$ 。

12.2.4 仪器和设备

- a) 原子荧光仪;
- b) 微波消解器;
- c) 分析天平,精度 0.1 mg;
- d) 砷元素灯;
- e) 容量瓶;
- f) 电热板;
- g) 锥形瓶。

12.2.5 分析步骤

12.2.5.1 试样的消解

12.2.5.1.1 电热板消解

称取约 0.3 g 的试样(精确至 0.000 1 g)于 100 mL 锥形瓶中,加入 2 mL 高氯酸,5 mL 浓硝酸摇匀,盖上表面皿,移至电热板上加热分解,待高氯酸白烟冒尽后,取下锥形瓶稍冷,加入 5 mL 20% 盐酸溶液继续加热至棕褐色烟雾冒尽,取下,冷却到室温,过滤于 50 mL 容量瓶中,用蒸馏水稀释定容,摇匀,待测。

12.2.5.1.2 微波消解

称取约 0.3 g 的试样(精确至 0.000 1 g)于微波消解管中,在通风橱内向盛有试样的消解管中加入少量去离子水润湿试样,沿管壁加入 1.5 mL 过氧化氢,摇匀,进行预消解,待反应平稳后,加入 10 mL 王水,使酸和试样充分混合均匀,盖上内盖,拧紧外盖,均匀放入微波消解器中,关好炉门,按照仪器操作说明书操作,选择适当的功率进行消解。消解结束,待冷却后,取出消解管,拧下消解管盖子(操作过程中注意保护好手、眼睛以及身体的其他部位,以免被酸蒸气损伤),赶酸至(1~2)mL,冷却到室温,过滤于 50 mL 容量瓶中,用蒸馏水稀释定容,摇匀,待测。

12.2.5.2 试样的测定

吸取适量上述溶液于 50 mL 容量瓶中,加入浓盐酸(12.2.3.2)3 mL,硫脲抗坏血酸混合液 5 mL,定容。通过蠕动泵进样测定(调整进样和进硼氢化钾溶液流速为 0.5 mL/s),参照原子荧光仪说明书,设定分析参数,保证进样量的准确性和一致性,按照仪器操作规程进行测定,测定所得值扣除空白溶液中的值即测定试样中砷含量值。

12.2.5.3 空白试验

与试样同步进行空白试验,除不加试样外,所用试剂及用量应与试样测定相同。

12.2.5.4 标准曲线的绘制

准确吸取砷标准使用液 0.00 mL、0.50 mL、1.00 mL、2.00 mL、4.00 mL、6.00 mL、8.00 mL 分别置于 50 mL 容量瓶中,加入盐酸(12.2.3.2)3 mL,硫脲抗坏血酸混合液 5 mL,定容于 50 mL 容量瓶中,摇匀。配制成标准溶液系列为每 50 mL 中含 0.00 μg、0.05 μg、0.10 μg、0.20 μg、0.40 μg、0.60 μg、0.80 μg 砷。按试样测定步骤进行操作,记录相应的相对荧光强度,绘制标准曲线。

12.2.6 结果计算与表示

砷含量按式(17)计算:

$$c_{As} = \frac{mV_1}{Vm_1} \dots\dots\dots (17)$$

式中:

c_{As} ——生活垃圾中砷的含量,单位为毫克每千克(mg/kg);

m ——标准曲线上查得的试样中砷含量,单位为微克(μg);

V_1 ——试样定容体积,单位为毫升(mL);

V ——吸取消解液的体积,单位为毫升(mL);

m_1 ——称样量,单位为克(g)。

结果以 3 位有效数字表示,或保留 3 位小数。

12.2.7 精密度和准确度

3 家实验室对同一试样进行测定,每家实验室平行测定 6 次,平均值为 2.18 mg/kg,所得相对标准偏差为 4.5%~11.5%,室内加标回收率为 69.6%~124.5%。

12.2.8 注意事项

12.2.8.1 分析中所用的玻璃器皿均需用硝酸(1+1)溶液浸泡 24 h,或用热硝酸荡洗后,再用去离子水洗净后方可使用。对于新器皿,应做相应的空白检查后才能使用。

CJ/T 96—2013

12.2.8.2 对所用的每一瓶试剂都应做相应的空白试验,特别是盐酸要仔细检查。配制标准溶液与试样应尽可能使用同一瓶试剂。

12.2.8.3 用硝酸-高氯酸溶样时应注意加热温度,高氯酸冒烟温度不宜过高,大于 200 °C 时试样中被测元素可能受热而挥发,影响测定结果。

12.2.8.4 加入混合液时,注意摇匀使其溶解,因试样经硝酸-高氯酸分解后,砷一般以高价态存在,而砷必须还原成低价后才能有效的生成砷化氢,所以要加入盐酸和混合液进行预还原,预还原受酸度影响较大,盐酸酸度一般控制在 5%~10%。可根据具体情况适当加大混合液浓度。

12.2.8.5 所用的标准系列应每次配制,与试样在相同条件下测定。

13 全氮

生活垃圾中全氮的检测可采用半微量开氏法和定氮仪法。

13.1 半微量开氏法

该方法按照称样量 0.5 g 计算,检出限为 0.015%。

13.1.1 方法原理

试样在催化剂的参与下,用浓硫酸消煮时,各种含氮有机化合物经过复杂的高温分解反应,转化为氨态氮,碱化蒸馏出来的氨用硼酸吸收后,以酸标准溶液滴定,计算出生活垃圾全氮含量(不包括全部硝态氮)。

13.1.2 试剂和材料

所用试剂,除另有说明外,均应为符合国家现行标准的分析纯试剂,实验用水均为无氨水即全玻璃蒸馏器制得的重蒸水。

13.1.2.1 浓硫酸(H_2SO_4), $\rho=1.84\text{ g/mL}$ 。

13.1.2.2 浓盐酸(HCl), $\rho=1.19\text{ g/mL}$ 。

13.1.2.3 乙醇($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$),95%。

13.1.2.4 无水碳酸钠(Na_2CO_3)基准试剂(使用前须经 180 °C 干燥 2 h,并恒重)。

13.1.2.5 硼酸(H_3BO_3)吸收液(m/V),2%:称取 20 g 硼酸(精确至 0.01 g)溶于 1 000 mL 水中,摇匀。

13.1.2.6 氢氧化钠(NaOH)溶液(m/V),40%:称取 200 g 氢氧化钠(精确至 0.01 g)溶于 500 mL 水中,用玻璃棒搅拌,冷却后使用。

13.1.2.7 甲基红($\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{O}_2\text{N}_3$)-溴甲酚绿($\text{C}_{21}\text{H}_{14}\text{O}_5\text{Br}_4\text{S}$)指示剂:分别称取 0.2 g 甲基红和 0.3 g 溴甲酚绿(精确至 0.01 g)于研钵中,加入少量 95%乙醇研磨至指示剂全部溶解,用 95%乙醇稀释至 100 mL,可保存(1~2)个月。

13.1.2.8 盐酸(HCl)标准溶液,0.02 mol/L:吸取 16.7 mL 盐酸于 100 mL 容量瓶中,并用蒸馏水稀释至刻度后摇匀,此溶液浓度约为 2.0 mol/L 盐酸溶液,吸取该溶液 10.0 mL 于 1 000 mL 容量瓶中,用蒸馏水稀释至刻度后摇匀,然后用无水碳酸钠标定。也可直接使用市售有证标准溶液。

a) 标定:准确称取已干燥过的无水碳酸钠(13.1.2.4)0.020 0 g(精确至 0.000 1 g),于锥形瓶中,加入 25 mL 新煮沸并冷却的水和 2 滴指示剂(13.1.2.7),用 0.02 mol/L 盐酸标准溶液滴定至溶液由绿色变为淡紫色,记录消耗盐酸标准溶液的体积,按式(18)计算盐酸标准溶液的浓度,标定结果需用双份试料取其平均值,同时做空白试验。

b) HCl 标准溶液的浓度按式(18)计算:

$$c_0 = \frac{2 \times 1\,000 \times m}{106 \times (V - V_0)} \quad \dots\dots\dots(18)$$

式中:

- c_0 ——盐酸标准溶液的浓度,单位为摩尔每升(mol/L);
- m ——称取无水碳酸钠的质量,单位为克(g);
- V ——试样所消耗盐酸标准溶液的体积,单位为毫升(mL);
- V_0 ——空白试样所消耗盐酸标准溶液的体积,单位为毫升(mL);
- 2 ——中和 1 mol 无水碳酸钠所需盐酸的摩尔数;
- 106 ——无水碳酸钠的摩尔质量,单位为克每摩尔(g/mol)。

13.1.2.9 催化剂:分别称取 100 g 硫酸钾(K_2SO_4)、10 g 五水合硫酸铜($CuSO_4 \cdot 5H_2O$)和 1 g 硒粉(Se)于研钵中研细并充分混合均匀,贮存于磨口瓶中。

13.1.3 仪器和设备

- a) 分析天平,精度 0.1 mg;
- b) 瓷研钵;
- c) 硬质开氏烧瓶,500 mL;
- d) 半微量定氮蒸馏装置(如图 2 所示);
- e) 酸式滴定管;
- f) 锥形瓶;
- g) 容量瓶;
- h) 变温电炉。

13.1.4 分析步骤

13.1.4.1 试样的消解

13.1.4.1.1 称取约(0.3~0.5)g 试样(精确至 0.000 1 g),送入干燥的 500 mL 开氏瓶底部,加入少量的水湿润试样,加 2 g 催化剂(13.1.2.9)和 8 mL 浓硫酸,摇匀,瓶口盖一小漏斗,置调温电炉上低温加热,待瓶内反应缓和时(约 1 h),适当调高温度,使溶液保持微沸,温度不宜过高,以酸雾在瓶颈上部 1/3 处冷凝回流为宜,待消解液全部变为灰白稍带绿色后,再继续消解 20 min,停止加热并冷却。

13.1.4.1.2 将上述冷却后的消解液全部转移到 50 mL 容量瓶中。应用少量蒸馏水洗涤开氏瓶和小漏斗(3~4)次,一并转移至容量瓶中,定容、摇匀,静置使其澄清。

13.1.4.2 氨的蒸馏

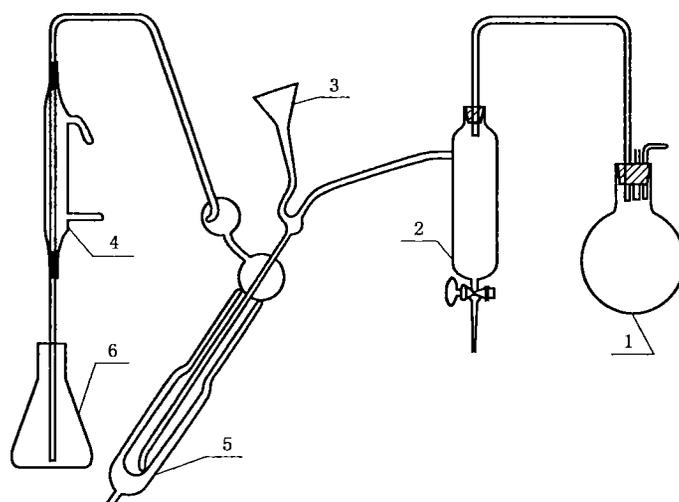
13.1.4.2.1 安装好蒸馏装置,见装置图 2,圆底烧瓶内加数粒玻璃珠,并检查其是否漏气后,用蒸馏水代替试样进行空蒸馏,并通过水的馏出液将管道洗净(约 20 min)。

13.1.4.2.2 于 150 mL 锥形瓶中加入 20 mL 硼酸吸收液,并滴加 2 滴指示剂(13.1.2.7),将蒸馏装置的冷凝管末端深入到吸收液面以下 1 cm 处,然后吸取 25 mL 试液于蒸馏室内,立即加入 15 mL 氢氧化钠溶液,启动蒸气发生器,馏出液体积约 50 mL 时,用 pH 试纸测馏出液为中性时,蒸馏结束,用少量水洗涤冷凝管末端。

13.1.4.2.3 用已标定好的盐酸标准溶液滴定馏出液,溶液由绿色变为淡紫色,记录消耗盐酸标准溶液的体积。

13.1.4.3 空白试验与试样同步进行,除不加试样外,所用试剂及分析步骤应与试样相同。空白所消耗盐酸标准溶液的体积一般不超过 0.1 mL。

CJ/T 96—2013



说明:

- 1——长颈圆底烧瓶;
- 2——汽水分离器;
- 3——进样漏斗;
- 4——四球冷凝管;
- 5——蒸气接收器;
- 6——三角瓶。

图 2 半微量开氏定氮装置图

13.1.5 结果计算与表示

全氮含量按式(19)计算:

$$c_N = \frac{2 \times 14.01 \times c_0 \times (V_2 - V_1)}{1\,000 \times m_1} \times 100 \dots\dots\dots (19)$$

式中:

- c_N ——生活垃圾中全氮的含量, %;
- V_2 ——滴定试样消耗盐酸标准溶液体积, 单位为毫升(mL);
- V_1 ——滴定空白消耗盐酸标准溶液体积, 单位为毫升(mL);
- m_1 ——称取试样的质量, 单位为克(g);
- c_0 ——盐酸标准溶液浓度, 单位为摩尔每升(mol/L);
- 14.01 ——氮原子摩尔质量;
- 2 ——分取倍数。

结果以 3 位有效数字表示, 或保留 3 位小数。

13.1.6 精密度和准确度

实验室内测定 2 个试样, 所得相对标准偏差为 1.7%~3.8%, 用 EDTA(乙二胺四乙酸二钠)做标准物质, 测得加标回收率为 101.5%~103.9%; 2 个实验室分别测定 2 个试样, 相对标准偏差分别为 1.9%和 3.3%, 加标回收率分别为 108.0%和 106.0%。

13.1.7 注意事项

13.1.7.1 试样消解开始应保持低温, 以防试样溅到瓶壁。

13.1.7.2 消解完成适当冷却,以防催化剂中的硫酸钾(K_2SO_4)结晶。

13.2 定氮仪法

该方法按照称样量 0.3 g 计算,检出限为 0.04%。

13.2.1 方法原理

试样在催化剂的参与下,用浓硫酸消煮时,各种含氮有机化合物经过复杂的高温分解反应,转化为氨态氮,碱化蒸馏出来的氨用硼酸吸收后,以酸标准溶液滴定,计算出生活垃圾全氮含量(不包括全部硝态氮)。

13.2.2 试剂和材料

所用试剂,除另有说明外,均应为符合国家现行标准的分析纯试剂,所用蒸馏水均为无氨水即全玻璃蒸馏器制得的重蒸水。

13.2.2.1 浓硫酸(H_2SO_4), $\rho=1.84$ g/mL。

13.2.2.2 浓盐酸(HCl), $\rho=1.19$ g/mL。

13.2.2.3 乙醇(CH_3CH_2OH),95%。

13.2.2.4 无水碳酸钠(Na_2CO_3)基准试剂(使用前需经 180 °C 干燥 2 h,并恒重)。

13.2.2.5 氢氧化钠(NaOH)溶液(m/V),40%:称取 200 g 氢氧化钠(精确至 0.01 g)溶于 500 mL 水中,用玻璃棒搅拌,冷却后使用。

13.2.2.6 甲基红($C_{15}H_{15}O_2N_3$)乙醇溶液(m/V),0.1%:称取 0.1 g 甲基红(精确至 0.01 g)于研钵中,加入少量 95%乙醇(CH_3CH_2OH)研磨至指示剂全部溶解,用 95%乙醇稀释至 100 mL,可保存(1~2)个月。

13.2.2.7 溴甲酚绿($C_{21}H_{14}O_5Br_4S$)乙醇溶液,0.1%:称取 0.1 g 溴甲酚绿(精确至 0.01 g)于研钵中,加入少量 95%乙醇(CH_3CH_2OH)研磨至指示剂全部溶解,用 95%乙醇稀释至 100 mL,可保存(1~2)个月。

13.2.2.8 甲基红-溴甲酚绿指示剂:分别称取 0.2 g 甲基红($C_{15}H_{15}O_2N_3$)和 0.3 g 溴甲酚绿($C_{21}H_{14}O_5Br_4S$)(精确至 0.01 g)于研钵中,加入少量 95%乙醇研磨至指示剂全部溶解,用 95%乙醇稀释至 100 mL,可保存(1~2)个月。

13.2.2.9 硼酸(H_3BO_3)吸收液(m/V),1%:称取 10 g 硼酸溶于少量水中,加入 7 mL 0.1%甲基红乙醇溶液,10 mL 0.1%溴甲酚绿乙醇溶液,用蒸馏水稀释至 1 000 mL,密封保存(保存期 1 个月)。

13.2.2.10 盐酸(HCl)标准溶液,0.1 mol/L:吸取 8.5 mL 浓盐酸于适量水中,并定容至 1 000 mL,摇匀,然后用无水碳酸钠标定。也可直接使用市售有证标准溶液。

标定:准确称取已干燥过的无水碳酸钠 0.200 0 g(精确至 0.000 1 g),于锥形瓶中,加入 40 mL 新煮沸并冷却的水和 2 滴指示剂(13.2.2.8),用盐酸标准溶液滴定至溶液由绿色变为淡紫色,记录消耗盐酸标准溶液的体积,按式(20)计算盐酸标准溶液的浓度,标定结果需用双份试料取其平均值,同时做空白试验。

$$c_0 = \frac{2 \times 1\,000 \times m}{106 \times (V - V_0)} \quad \dots\dots\dots(20)$$

式中:

c_0 ——盐酸标准溶液的浓度,单位为摩尔每升(mol/L);

m ——称取无水碳酸钠的质量,单位为克(g);

V ——试样所消耗盐酸标准溶液的体积,单位为毫升(mL);

V_0 ——空白试样所消耗盐酸标准溶液的体积,单位为毫升(mL);

CJ/T 96—2013

- 2 ——中和 1 mol 无水碳酸钠所需盐酸的摩尔数；
106 ——无水碳酸钠的摩尔质量，单位为克每摩尔(g/mol)。

13.2.2.11 催化剂

分别称取 100 g 硫酸钾(K_2SO_4)，10 g 五水合硫酸铜($CuSO_4 \cdot 5H_2O$)和 1 g 硒粉(Se)于研钵中研细并充分混合均匀，贮存于磨口瓶中。也可使用仪器自带的催化剂。

13.2.3 仪器和设备

- a) 全自动定氮仪或半自动定氮仪；
- b) 消解炉；
- c) 分析天平，精度 0.1 mg；
- d) 瓷研钵；
- e) 酸式滴定管；
- f) 锥形瓶。

13.2.4 分析步骤

13.2.4.1 试样的消解

13.2.4.1.1 消解炉消解

称取约 0.3 g 试样(精确至 0.000 1 g)，送入干燥的定氮仪专用试管底部，加入 2 g 催化剂(13.2.2.11)，用少量的水湿润试样，加 8 mL 浓硫酸，摇匀，瓶口盖一弯颈小漏斗，置消解炉上低温(约 180 °C)加热至微沸，1 h 后适当调高温度(约 280 °C)，以硫酸白烟在管颈上部 1/3 处冷凝回流为宜，2 h 后再次调高温度(约 380 °C)，待消解液全部变为灰白稍带绿色，停止加热并冷却。

13.2.4.1.2 空白试验

空白试验与试样同步进行，除不加试样外，所用试剂及分析步骤应与试样测定相同，一般空白试验不应少于两个。

13.2.4.2 蒸馏和滴定

13.2.4.2.1 如使用全自动定氮仪，按照定氮仪说明书进行蒸馏、滴定前的准备工作，然后将仪器空蒸(1~2)次，再进行空白、试样的测定。

13.2.4.2.2 如使用半自动定氮仪，蒸馏后向馏出液中滴加 2 滴指示剂(13.2.2.8)以盐酸标准溶液滴定馏出液至溶液由绿色变为淡紫色，记录消耗盐酸标准溶液的体积。

13.2.5 结果计算与表示

如使用全自动定氮仪，可直接读取试样全氮的百分含量；如使用半自动定氮仪，按式(21)计算试样全氮含量。

$$c_N = \frac{14.01 \times c_0 \times (V_2 - V_1)}{1\,000 \times m_1} \times 100 \quad \dots\dots\dots(21)$$

式中：

- c_N ——生活垃圾中全氮的含量，%；
 V_2 ——滴定试样所用盐酸标准溶液体积，单位为毫升(mL)；
 V_1 ——滴定空白消耗盐酸标准溶液体积，单位为毫升(mL)；
 m_1 ——试样质量，单位为克(g)；

c_0 ——盐酸标准溶液浓度,单位为摩尔每升(mol/L);

14.01——氮原子摩尔质量。

结果以3位有效数字表示,或保留3位小数。

13.2.6 精密度和准确度

实验室内测定2个试样,测得相对标准偏差为1.7%~2.4%。用EDTA(乙二胺四乙酸二钠)做标准物质,加标回收率为93.0%~94.3%。2个实验室分别测定2个试样,测得相对标准偏差分别为2.0%、1.0%,加标回收率分别为100.6%、103.2%。

13.2.7 注意事项

13.2.7.1 试样消解开始应保持低温,以防试样溅到管壁。

13.2.7.2 消解完成后,应冷却到室温再蒸馏、滴定,以防加碱后发生剧烈反应。

14 全磷

生活垃圾中全磷的检测可采用偏钼酸铵分光光度法。生活垃圾消解液检出限为0.087 mg/L。

14.1 方法原理

试样经硫酸-高氯酸消解,其中难溶盐和含磷有机物分解形成正磷酸盐进入溶液,在酸性条件下,磷与钼钼酸铵反应生成黄色的三元杂多酸,于波长420 nm处进行比色测定。磷浓度在一定的范围内服从比尔定律。

14.2 干扰和消除

该方法存在的主要干扰元素是 Fe^{3+} 。高氯酸既是一种强酸,又是一种强氧化剂,能氧化有机质,而且高氯酸的脱水作用很强,有助于胶状硅的脱水,并能与 Fe^{3+} 络合,使之对磷的测定结果不产生干扰。

14.3 试剂和材料

所用试剂,除另有说明外,均应为符合国家现行标准的分析纯试剂,实验用水均应使用蒸馏水或去离子水。

14.3.1 浓硫酸(H_2SO_4): $\rho=1.84$ g/mL。

14.3.2 浓硝酸(HNO_3): $\rho=1.41$ g/mL。

14.3.3 高氯酸($HClO_4$): $\rho=1.68$ g/mL。

14.3.4 无水碳酸钠溶液(Na_2CO_3),10%:取10 g无水碳酸钠于少量水中,稀释至100 mL。

14.3.5 钼钼酸铵混合溶液

a) A溶液:钼酸铵 $[(NH_4)_6MO_7O_{24} \cdot 4H_2O]$ 溶液:称取25 g钼酸铵溶解于400 mL水中。

b) B溶液:偏钼酸铵(NH_4VO_3)溶液:称取1.25 g偏钼酸铵溶解于300 mL沸水中,冷却后加入250 mL浓硝酸,冷却至室温。

c) 将A溶液缓缓倒入B溶液中,冷却后稀释至1 000 mL,贮于棕色瓶中避光保存,若生成沉淀,则不应继续使用。

14.3.6 磷标准储备溶液:准确称取磷酸二氢钾2.197 0 g $[KH_2PO_4]$,优级纯,(105~110) $^{\circ}C$ 烘干2 h,在干燥器中冷却至室温]溶于水中,然后转移至500 mL容量瓶中,并定容至标线摇匀。此溶液磷浓度为1 000 $\mu g/mL$ 。本溶液在玻璃瓶中可贮存6个月。也可直接使用市售有证标准溶液。

14.3.7 磷标准使用液:吸取磷标准储备液(14.3.6)10 mL于500 mL容量瓶中,定容至标线,摇匀。

CJ/T 96—2013

此溶液磷含量为 20 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 。

14.3.8 2,6-二硝基酚指示剂溶液:溶解 0.25 g 2,6-二硝基酚($\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_5$)于少量水中,加水稀释至 100 mL。

14.3.9 无磷定性滤纸。

14.4 仪器和设备

- a) 可见分光光度计;
- b) 分析天平,精度 0.1 mg;
- c) 容量瓶;
- d) 电热板(带数显、温控)。

14.5 分析步骤

14.5.1 试样的制备

14.5.1.1 试样的消解

- a) 称取试样约 0.5 g,精确至 0.000 1 g,于 100 mL 锥形瓶中,用少许水润湿试样后,加入 2 mL 浓硫酸,1.5 mL 高氯酸,摇匀,瓶口盖一小漏斗,置于电热上加热消解,开始温度不宜过高,至试样冒大量白烟,消解液若仍呈黑色或棕色,则表示高氯酸用量不足,此时可移下锥形瓶稍冷后,滴加高氯酸继续消解,待消解液呈灰白色,再消解 20 min 左右。
- b) 取下锥形瓶冷却至室温,将瓶内消解液全部转移到 100 mL 容量瓶中,并用蒸馏水反复冲洗小漏斗和瓶壁,加水至标线,摇匀,静置待测。

14.5.1.2 试样的测定

吸取适量上清液或滤液于 50 mL 的容量瓶中,加水至 20 mL 左右,滴加 2,6-二硝基酚指示剂 2 滴,用无水碳酸钠溶液调至淡黄色,再加入钒钼酸铵混合溶液 10 mL 后定容至标线,摇匀,放置 30 min,按照仪器使用说明书调节仪器至最佳工作条件,在波长 420 nm 处用 3 cm 比色皿进行比色,读取吸收度。

14.5.2 空白试验

用蒸馏水或去离子水代替试样,采用和 14.5.1.1 相同的步骤和试剂,制备空白溶液,并按 14.5.1.2 规定的步骤进行测定。每批试样至少制备 2 个空白溶液。

14.5.3 标准曲线的绘制

吸取磷标准使用溶液(14.3.7)0.00 mL、1.00 mL、2.00 mL、3.00 mL、5.00 mL、7.00 mL、9.00 mL 分别于 50 mL 容量瓶中,加水至 20 mL 左右,以下操作同 14.5.1.2,即得 0.00 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 、0.40 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 、0.80 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 、1.20 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 、2.00 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 、2.80 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 、3.60 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 磷标准系列。以标准溶液的吸光度为纵坐标、对应的标准溶液磷含量为横坐标,绘制标准曲线。

14.6 结果计算与表示

全磷含量按式(22)计算:

$$c_P = m \times \frac{V_1}{V_2} \times \frac{V_3}{m_1 \times 10^6} \times 100 \quad \dots\dots\dots(22)$$

式中:

c_P ——生活垃圾中全磷的含量, %;

m ——从标准曲线上查得待测液中磷的浓度,单位为毫克每升(mg/L);

V_1 ——消解液定容体积,单位为毫升(mL);

V_2 ——消解液吸取量,单位为毫升(mL);

V_3 ——显色液体积,单位为毫升(mL);

m_1 ——称样量,单位为克(g)。

结果以 3 位有效数字表示,或保留 3 位小数。

14.7 精密度和准确度

3 家实验室分别测定 2 个城市生活垃圾试样,每批做 2 个空白试验,其含量在 0.282%~0.300%和 0.274%~0.279%之间;所得室内相对标准偏差在 2.0%~3.7%和 0.6%~2.2%之间,室间相对标准偏差分别为 3.0%和 1.0%;0.5 g(精确至 0.000 1 g)垃圾试样中加入 3 mL 浓度为 1 000 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 磷标准储备液,室内加标回收率在 93.6%~102.9%和 95.5%~104.5%之间,室间加标回收率最终值分别为(98.0 \pm 0.3)%和(99.2 \pm 1.8)%。

14.8 注意事项

14.8.1 显色液的吸光值最好是在标准曲线的中间部位。通过吸取待测液的体积来控制磷的浓度。

14.8.2 所用玻璃器皿使用前均用稀硝酸浸泡,不应用含磷洗涤剂浸泡或洗涤。

14.8.3 用无水碳酸钠溶液调节颜色时,碳酸钠勿过量,调到淡黄色即可。

15 全钾

生活垃圾中全钾的检测可采用火焰光度法(原子吸收分光光度计发射法)。生活垃圾消解液的检出限为 0.05 mg/L。

15.1 方法原理

垃圾中的有机物和各种矿物,在高温(720 $^{\circ}\text{C}$)及熔融氢氧化钠熔剂的作用下被氧化和分解。用酸溶解灼烧产物,使钾转化为钾离子,经适当稀释,可直接用火焰光度计测定。

15.2 试剂和材料

所用试剂,除另有说明外,均应为符合国家现行标准的分析纯试剂,实验用水均应使用去离子水或蒸馏水。

15.2.1 无水乙醇($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$)。

15.2.2 氢氧化钠(NaOH),优级纯。

15.2.3 盐酸(HCl)(V/V),1+1。

15.2.4 硫酸(H_2SO_4)溶液,0.2 mol/L。

15.2.5 硫酸(H_2SO_4)溶液(V/V),1+3。

15.2.6 钾标准储备液:准确称取在 110 $^{\circ}\text{C}$ 烘 2 h 的氯化钾(KCl)0.190 7 g,用蒸馏水溶解后定容至 1 L,摇匀存于塑料瓶中,此溶液 1 L 含钾为 100 mg。也可直接使用市售有证标准溶液。

15.3 仪器和设备

a) 银坩埚或镍坩埚,30 mL;

b) 马弗炉;

c) 火焰光度计、原子吸收分光光度计(带发射功能);

CJ/T 96—2013

d) 容量瓶。

15.4 分析步骤

15.4.1 钾标准曲线的绘制

取5只50 mL容量瓶,分别加入钾标准储备溶液0.00 mL、0.50 mL、1.00 mL、2.00 mL、4.00 mL,加入与待测液中等量的其他离子成分,使标准液中的离子成分和待测液相近[在配制标准系列溶液时应分别加入氢氧化钠0.2 g,再加入0.5 mL硫酸(1+3)],用蒸馏水定容至50 mL。此系列溶液分别为0.00 mg/L、1.00 mg/L、2.00 mg/L、4.00 mg/L、8.00 mg/L。用钾浓度为零的溶液调节仪器零点,并按照仪器操作程序进行测定,绘制标准曲线。

15.4.2 试样的消解

称取约0.25 g的试样(精确至0.000 1 g)于镍坩埚底部,加少量的无水乙醇使试样湿润,然后加2 g固体氢氧化钠,平铺于试样表面,将坩埚置于马弗炉中,开始加热升温,当炉温升至400 ℃时,关闭电源15 min。以防坩埚内熔物溢出,再继续升温至720 ℃,保持15 min,关闭马弗炉待炉温降至400 ℃以下后,取出坩埚使其冷却,加入10 mL水,并加热至80 ℃左右,用小玻璃棒轻轻搅拌,防止溶液外溅,再煮沸5 min,冷却后转入50 mL容量瓶中,用少量0.2 mol/L硫酸溶液清洗坩埚数次,一并倾入容量瓶内,使总体积约40 mL,再加5滴盐酸(1+1)和5 mL硫酸(1+3),用蒸馏水定容,放置澄清待测,同时进行空白试验。

15.4.3 试样的测定

吸取适量待测液于50 mL容量瓶中,用蒸馏水稀释至刻度,摇匀。用钾浓度为零的溶液调节仪器零点,并按照仪器操作程序进行测定。测定过程中用蒸馏水作空白溶液和最大浓度的标准溶液校验零点和满度,从标准曲线上查出待测液钾的浓度。

15.5 结果计算与表示

全钾含量按式(23)计算:

$$c_K = m \times \frac{V_1}{V_2} \times \frac{V_3}{m_1 \times 10^6} \times 100 \quad \dots\dots\dots (23)$$

式中:

c_K ——生活垃圾中全钾的含量, %;

m ——从标准曲线上查得待测液中钾的浓度,单位为毫克每升(mg/L);

V_1 ——消解液定容体积,单位为毫升(mL);

V_2 ——消解液吸取量,单位为毫升(mL);

V_3 ——待测液定容体积,单位为毫升(mL);

m_1 ——称样量,单位为克(g)。

结果以3位有效数字表示,或保留3位小数。

15.6 精密度和准确度

测定2个试样,每个试样分别做了6个平行样,共进行了3批实验,其含量为1.32%~1.25%,所得相对标准偏差为0.64%~1.08%。在0.25 g试样中加入标准钾(2.0~2.5)mg时,加标回收率范围90.0%~105.0%。

16 碳、氢、氮、硫、氧

生活垃圾中碳、氢、氮、硫、氧的检测可采用元素分析法。该方法的检出量为 0.03 mg。

16.1 方法原理

有机物中的碳、氢、氮及硫或氧(C、H、N、S、O)元素,经催化氧化(或裂解)-还原后分别转变成二氧化碳、水蒸气、氮气及二氧化硫或一氧化碳(CO₂、H₂O、N₂、SO₂或CO)然后在载气的推动下,用吸附分离-热导差检法依次测定各个组分;或用色谱法将混合气体分离后,用热导检测器或红外吸收检测器分别测定组分的响应信号值。根据组分的信号值(或色谱峰值)和对应元素的灵敏度(或校正)因子 K 值,分别计算试样中各种元素的含量。

16.2 试剂和材料

所用试剂,除另有说明外,均应为符合国家现行标准的有机元素分析纯试剂。

16.2.1 苯甲酸。

16.2.2 乙酰苯胺。

16.2.3 环己酮-2,4-二硝基苯胺。

16.2.4 氯化 S-苄硫脲。

16.2.5 对氨基苯磺酸。

16.2.6 胱氨酸。

16.2.7 载气(氮或氩气),纯度大于等于 99.99%,水分小于等于 10⁻⁶ g/L。

16.2.8 氧气,纯度大于等于 99.99%,水分小于等于 10⁻⁶ g/L。

16.3 仪器和设备

a) 碳氢氮硫元素分析仪;

b) 分析天平。

16.4 分析步骤

16.4.1 开机

按仪器操作规程开机。检查整机操作条件及电子天平的性能。让整机逐步达到试样测定的条件。

16.4.2 仪器校正

16.4.2.1 系统空白

按试样测定程序,连续测定系统空白值两次以上,直到其差值达到仪器操作规程的要求为止。

16.4.2.2 空白分析

按试样测定程序,运行一次标准试样测定,接着测定空白分析值两次以上,直到其差值达到仪器操作规程的要求为止求平均值偏差最大的一个绝对值。

16.4.3 灵敏度(或校正)因子 K 值

本标准用标准元素的质量灵敏度(或校正)因子计算试样中对应元素的含量。标准物质的元素含量应尽可能接近试样中对应元素的含量。

CJ/T 96—2013

16.4.4 K 值测定

按仪器要求称取适量标准样品,按试样测定程序连续测定两个以上的标准样品,其测得值的算术平均值与其(约定)真值之差,对碳、氢、氮元素应小于或等于 0.3%,对氧、硫元素应小于或等于 0.5%。

16.4.5 K 值计算

标准样品中 k 元素的 K 值按式(24)(吸附分离法)或式(25)(色谱分离法)计算:

$$K_k = \frac{\mu V}{m \times W} \dots\dots\dots(24)$$

式中:

- K_k —— k 元素校正值;
- μV —— 标准样品 k 元素单位质量的信号值;
- m —— 标准样品质量;
- W —— 标准样品 k 元素真值百分数。

或

$$K_k = \frac{m \times W}{A} \dots\dots\dots(25)$$

式中:

- K_k —— k 元素校正值;
- m —— 标准样品质量;
- W —— 标准样品 k 元素真值百分数;
- A —— 标准样品 k 元素峰面积。

16.4.6 试样测定

按仪器要求称取适量试样,依据试样测定程序进行测定。

16.4.7 测定后仪器的检查

试样测定后,检查仪器的操作条件。有疑问时,应再次测定标准样品的 K 值。若结果偏离仪器操作规程的规定值,试样应重新测定。

16.5 结果计算与表示

试样 k 元素的质量分数按式(26)(吸附分离法)或式(27)(色谱分离法)计算:

$$c_k = \frac{\mu V}{m \times K_k} \times 100 \dots\dots\dots(26)$$

式中:

- c_k —— 生活垃圾中 k 元素的质量分数, %;
- μV —— 试样 k 元素的单位信号值;
- m —— 试样质量;
- K_k —— k 元素校正值。

或

$$c_k = \frac{A \times K_k}{m} \times 100 \dots\dots\dots(27)$$

式中:

- c_k —— 生活垃圾中 k 元素的质量分数, %;

A —— 试样 k 元素峰面积；

K_k —— k 元素校正值；

m —— 试样质量。

结果以 3 位有效数字表示,或保留 3 位小数。

16.6 准确度和精密度

3 家实验室测定同一试样,每个实验室平行测定 6 次,其平均值碳、氢、氮、硫、氧含量分别为 46.0%、6.37%、0.554%、0.159%、44.9%,所得相对标准偏差分别为碳 0.2%~2.7%、氢 0.5%~1.9%、氮 2.1%~4.4%、硫 4.7%~6.5%、氧 2.8%~5.0%。

17 质量控制与保证

为保证检测结果准确可靠,实验室应在力所能及范围内采用如下方法之一进行质量控制。

17.1 每次分析试样均应绘制校准曲线或用质控样品来进行控制,校准曲线相关系数应大于或等于 0.999。

17.2 每批次试样至少做两个空白试验,其测定结果应低于方法检出限。

17.3 仪器分析过程中,每分析 10 个试样应分析一个中间点浓度校准溶液,其测定结果与校准曲线该点浓度的相对偏差应小于或等于 5%,否则,需重新绘制校准曲线并进行测定。

17.4 用质控样品进行控制时,测定浓度与实际浓度的相对偏差应小于质控样品的要求值,否则应检查原因,并重新进行测定。

17.5 每批试样至少测定 10% 的平行双样,试样数量少于 10 时,至少测定一个平行双样,测定结果相对偏差应小于 20%。

中华人民共和国城镇建设
行业标准
生活垃圾化学特性通用检测方法
CJ/T 96—2013

*

中国标准出版社出版发行
北京市朝阳区和平里西街甲2号(100013)
北京市西城区三里河北街16号(100045)

网址 www.spc.net.cn

总编室:(010)64275323 发行中心:(010)51780235
读者服务部:(010)68523946

中国标准出版社秦皇岛印刷厂印刷
各地新华书店经销

*

开本 880×1230 1/16 印张 3 字数 88 千字
2013年7月第一版 2013年7月第一次印刷

*

书号: 155066·2-25644 定价 42.00 元

如有印装差错 由本社发行中心调换
版权专有 侵权必究
举报电话:(010)68510107



CJ/T 96-2013