



中华人民共和国国家标准

GB/T XXXXX—XXXX

废弃化学品中铜、锌、镉、铅、铬等 12 种
元素形态分布的测定 连续提取法

Determination of speciation of 12 elements such as copper, zinc, cadmium, lead and
chromium in waste chemicals— Sequential extraction procedure

（征求意见稿）

（本稿完成日期： ）

XXXX – XX – XX 发布

XXXX – XX – XX 实施

国家市场监督管理总局
中国国家标准化管理委员会 发布

前 言

本文件按照GB/T 1.1—2020《标准化工作导则 第1部分：标准化文件的结构和起草规则》的规定起草。

请注意本文件的某些内容可能涉及专利。本文件的发布机构不承担识别专利的责任。

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/TC 294）归口。

本标准起草单位：同济大学、中海油天津化工研究设计院有限公司。

本标准主要起草人：。

废弃化学品中铜、锌、镉、铅、铬等 12 种元素形态分布的测定 连续提取法

警告：使用本文件的人员应有正规实验室工作实践经验。本文件并未指出所有可能的安全问题。使用者有责任采取适当的安全和健康措施，并保证符合国家有关法规规定的条件。本文件中使用的部分试剂具有毒性、强氧化性、腐蚀性，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

本标准规定了采用连续提取法测定废弃化学品中银（Ag）、砷（As）、钡（Ba）、铍（Be）、镉（Cd）、铬（Cr）、铜（Cu）、汞（Hg）、镍（Ni）、铅（Pb）、硒（Se）、锌（Zn）等12种元素形态分布的方法。

本标准适用于固态或半固态废弃化学品中银（Ag）、砷（As）、钡（Ba）、铍（Be）、镉（Cd）、铬（Cr）、铜（Cu）、汞（Hg）、镍（Ni）、铅（Pb）、硒（Se）、锌（Zn）等12种元素的存在形态的连续提取。

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 29329—2021 废弃化学品术语

GB/T 33057 废弃化学品取样制样方法

3 术语和定义

下列术语和定义适用于本文件。

3.1

废弃化学品 waste chemicals

在生产、生活和其他活动中产生的丧失原有利用价值或者虽未丧失利用价值但被丢弃的、废弃不用的、不合格的、过期失效的化学品。

[来源：GB/T 29329—2021，3.2，有修改]

3.2

元素形态 speciation of elements

基体中元素以某种离子或分子存在的实际形式。

注：本文件中指利用连续提取法，将元素形态划分为可交换态、碳酸盐结合态、可还原态、可氧化态、残渣态以及水溶态等形态。

3.3

连续提取法 sequential extraction procedure

或称为顺序提取法，利用一系列化学活性不断增强的试剂依次提取废弃化学品中各类元素的可交换态、碳酸盐结合态、可还原态、可氧化态、残渣态等不同形态的提取方法。

3.4

水溶态 water-soluble fraction

可被水溶液提取的元素形态。

3.5

可交换态 exchangeable fraction

可以被氯化镁溶液提取的元素形态。

3.6

碳酸盐结合态 bound to carbonates fraction

可以被乙酸钠-乙酸溶液提取的元素形态。

3.7

可还原态 reducible fraction

也称为铁锰氧化态，可以被盐酸羟胺溶液提取的元素形态。

3.8

可氧化态 oxidisable fraction

也称为有机结合态，可被过氧化氢和乙酸铵溶液提取的元素形态。

3.9

残渣态 residual fraction

可被盐酸-氢氟酸-高氯酸溶液或硝酸-盐酸溶液等体系提取的元素形态。

4 一般规定

4.1 本文件所用试剂和水，在没有注明其他要求时，均指优级纯试剂和 GB/T 6682—2008 表 1 中的二级水。

4.2 试验所用到的容器洗净后应置于盛有硝酸溶液（1+1）的具盖容器中浸泡 12 h，再依次用自来水和二级水冲洗干净，置于洁净的环境中晾干后使用。

4.3 提取后所得试验溶液若当天无法测定，应将试验溶液贮存于 0℃～4℃ 的冰箱中待测。

5 取样与前处理

5.1 取样

按 GB/T 33057 中规定的方法进行取样。

5.2 水分测定

用已于 105℃±2℃ 条件下干燥至质量恒定的称量瓶称取约 2 g～5 g 试样，精确至 0.01 g，置于电热恒温干燥箱中，在 105℃±2℃ 条件下干燥至质量恒定。

水分以质量分数 w_1 计，按公式（1）计算：

$$w_1 = \frac{m_1 - m_2}{m} \times 100\% \dots\dots\dots (1)$$

式中：

m_1 ——干燥前试料和称量瓶质量的数值，单位为克（g）；

m_2 ——干燥后试料和称量瓶质量的数值，单位为克（g）；

m ——试料质量的数值，单位为克（g）。

5.3 样品前处理

依据 5.2 水分测定结果，称取一定量试样（含水率不大于 35%，称取约 25 g；含水率大于 35%，称取 50 g～100 g），精确至 0.01 g，自然风干或冷冻干燥，将去除水分后试样粉碎、研磨，全部过筛，粒径小于 150 μm 后备用。

6 待测元素种类及总含量测定

参照附录 A.1，可采用电感耦合等离子体设备等进行待测元素种类的确定。

参照附录 A.1，准确称取适量试样，选取元素测定方法，进行废弃化学品中银（Ag）、砷（As）、钡（Ba）、铍（Be）、镉（Cd）、铬（Cr）、铜（Cu）、汞（Hg）、镍（Ni）、铅（Pb）、硒（Se）、锌（Zn）等 12 种元素各含量总量测定。

7 连续提取

7.1 原理

模拟不同的环境条件，按照由弱到强的原则，使用盐、酸、还原剂、氧化剂、强氧化剂组合成一系列提取程序，连续溶解提取试样中待测元素的可交换态、碳酸盐结合态、可还原态、可氧化态、残渣态等5种形态。

7.2 试剂或材料

7.2.1 硝酸。

7.2.2 30%过氧化氢。

7.2.3 硝酸溶液：3+97。

7.2.4 氯化镁溶液： $c(\text{MgCl}_2) \approx 1.0 \text{ mol/L}$ 。准确称取 95.21 g 氯化镁置于烧杯中，加约 800 mL 水，溶解后移入 1 L 聚乙烯容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀。

7.2.5 乙酸钠-乙酸溶液： $c(\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}) \approx 1.0 \text{ mol/L}$ ， $\text{pH} \approx 5.0$ 。准确称取 136.08 g 乙酸钠（ $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ）于烧杯中，加入约 800 mL 水溶解，溶解后移入 1 L 聚乙烯容量瓶中，用乙酸调节 pH 至 5.0，用水稀释至刻度，摇匀。

7.2.6 盐酸羟胺溶液： $c(\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}) \approx 0.04 \text{ mol/L}$ 。准确称取 2.78 g 盐酸羟胺于烧杯中，加入约 400 mL 水溶解，溶解后移入 1 L 聚乙烯容量瓶中，加入 250 mL 乙酸后，用水稀释至刻度，摇匀。

7.2.7 乙酸铵溶液： $c(\text{CH}_3\text{COONH}_4) \approx 3.2 \text{ mol/L}$ 。准确称取 246.66 g 的乙酸铵于烧杯中，加入约 400 mL 水溶解，溶解后移入 1 L 聚乙烯容量瓶中，加 25 mL 硝酸，用水稀释至刻度，摇匀。

7.3 仪器设备

7.3.1 往复式自动振荡器。

7.3.2 离心机：配有具盖聚四氟乙烯离心管，速度可控制在 10000 rpm。

7.3.3 电热恒温水浴锅：温度能控制在 $85^\circ\text{C} \pm 2^\circ\text{C}$ 、 $95^\circ\text{C} \pm 2^\circ\text{C}$ 。

7.3.4 电热恒温干燥箱。

7.4 试验步骤

7.4.1 连续提取程序

7.4.1.1 可交换态

称取适量（1 g~5 g）经5.3处理后试样，精确至0.000 2 g，置于50 mL螺口离心管中，用移液管加入适量氯化镁溶液（氯化镁溶液用量按照1g试样添加8.00 mL为基础，增加取样量的同时等比例增加氯化镁溶液），摇匀，盖上盖子，室温下于往复式自动振荡器上震荡2 h。然后置于离心机，以10000 rpm

的转速离心30 min，准确移取上清液适量，置于消解管中，消解（参见附录A.2）后，全部转移至25 mL容量瓶中，以硝酸溶液定容至刻度，测定待测元素含量。

离心管中的残余用16 mL水洗涤，以10000 rpm的转速离心30 min后，分离上层液体（避免剩余固体物流失），离心管中剩余固体物，40℃～60℃干燥或冷冻干燥后作为下一步操作对象。

7.4.1.2 碳酸盐结合态

向7.4.1.1中干燥后的离心管剩余物中，加乙酸钠-乙酸溶液（乙酸钠-乙酸溶液用量按照7.4.1.1中1g试样添加8.00 mL为基础，等比例增加），摇匀，盖上盖子，室温下于往复自动振荡器上震荡8 h。然后置于离心机，以10000 rpm的转速离心30 min，准确移取适量上清液，置于消解管中，消解（参见附录A.2）后，全部转移至25 mL容量瓶中，以硝酸溶液定容至刻度，测定待测元素含量。

离心管中残余物用16 mL水洗涤，以10000 rpm的转速离心30 min后，分离上层液体（避免剩余固体物流失），离心管中剩余固体物，40℃～60℃干燥或冷冻干燥后作为下一步操作对象。

7.4.1.3 可还原态

向7.4.1.2中干燥后的离心管剩余物中，加盐酸羟胺溶液（盐酸羟胺溶液用量按照7.4.1.1中1g试样添加20.00 mL为基础，等比例增加），加盖后置于95℃恒温水浴中保温6 h，期间偶尔振摇。准确移取上清液适量，置于消解管中，消解（参见附录A.2）后，全部转移至25 mL容量瓶中，以硝酸溶液定容至刻度，测定待测元素含量。

离心管中残余物用16 mL水洗涤，以10000 rpm的转速离心30 min后，分离上层液体（避免剩余固体物流失），离心管中剩余固体物，40℃～60℃干燥或冷冻干燥后作为下一步操作对象。

7.4.1.4 可氧化态

向7.4.1.3中干燥后的离心管剩余物中，加硝酸、30%双氧水，加盖后置于85℃恒温水浴中保温2 h，期间偶尔振摇。继续加30 %双氧水在85℃恒温水浴下保温3 h，期间振荡一次。取出冷却至室温后，加入乙酸铵溶液，室温下离心30 min。准确移取上清液适量，置于消解管中，消解（参见附录A）后，全部转移至25 mL容量瓶中，以硝酸溶液定容至刻度，测定待测元素含量。

硝酸、30%双氧水、乙酸铵溶液用量按照7.4.1.1中1g试样添加3.00 mL、5.00 mL、3.00 mL、5.00mL为基础，等比例增加。

离心管中残余物用16 mL水洗涤，分离上层液体（避免剩余固体物流失），离心管中剩余固体物，40℃～60℃干燥或冷冻干燥后作为下一步操作对象。

7.4.1.5 残渣态

称量7.4.1.4中干燥后的剩余物，精确至0.000 2 g，参照附录A.1中方法消解与测定待测元素含量。

注：剩余物如少于0.2 g，可适当增加7.4.1.1的称样量。

7.5 空白试验

同时同样随同试料从第一步开始进行空白试验。

8 水溶态

称取2 g经5.3处理后试样,精确至0.000 2 g,置于50 mL 螺口离心管中,用移液管加入20.00 mL水,摇匀,盖上盖子,室温下于往复自动振荡器上震荡 2 h。然后置于离心机,以10000 rpm的转速离心30 min,准确移取上清液适量,置于消解管中,消解(参见附录A.2)后,全部转移至25 mL容量瓶中,以水定容至刻度,测定待测元素含量。

9 试验数据处理

废弃化学品中待测元素可交换态、碳酸盐结合态、可还原态、可氧化态、残渣态的含量以 w_{in} 计,按公式(2)计算:

$$w_{in} = \frac{\rho_{in} V \times V_1 \times 10^{-6}}{m_0 \times V_2} \times 100\% \dots\dots\dots (2)$$

式中:

ρ_{in} ——消解完成后定容溶液中待测质量元素浓度,单位为微克每毫升($\mu\text{g/mL}$);

V ——消解完成后定容体积的数值,单位为毫升(mL);

V_1 ——添加浸出剂的体积的数值,单位为毫升(mL);

V_2 ——移取浸出液的体积的数值,单位为毫升(mL);

m_0 ——称取试料的质量的数值,单位为克(g)。

废弃化学品中某待测元素各类形态和量以 M_i 计,按公式(3)计算:

$$M_i = (w_{i1} + w_{i2} + w_{i3} + w_{i4} + w_{i5}) \times m_0 \dots\dots\dots (3)$$

式中:

$w_{i1} \sim w_{i5}$ ——待测元素某种形态的含量百分比,单位为百分数($\%$);

m_0 ——称取试料的质量的数值,单位为克(g)。

10 质量控制要求

待测元素多种形态和量与待测元素总含量的相对偏差不大于 $\pm 5\%$ 。

附 录 A

(资料性)

各元素测定方法与浸提液消解

A.1 各类元素含量测定方法：

银 (Ag)、砷 (As)、钡 (Ba)、铍 (Be)、镉 (Cd)、铬 (Cr)、铜 (Cu)、汞 (Hg)、镍 (Ni)、铅 (Pb)、硒 (Se)、锌 (Zn) 12 种元素推荐的测定方法如附表 A.1：

附表 A.1 推荐的元素测定参考标准

序号	推荐参考相关标准	标准号
1	固体废物 金属元素的测定 电感耦合等离子体质谱法	HJ 766
2	固体废物 22 种金属元素的测定 电感耦合等离子体发射光谱法	HJ 781
3	固体废物 汞、砷、硒、铋、锑的测定 微波消解/原子荧光法	HJ 702
4	废弃化学品 铅含量测定方法	HG/T 5813
5	废弃化学品 锌含量测定方法	HG/T 5814
6	废弃化学品中镉的测定	HG/T 4550
7	废弃化学品中镍的测定	HG/T 4551
8	废弃化学品中砷的测定 二乙基二硫代氨基甲酸银分光光度法	HG/T 4548
9	废弃化学品中铜的测定	HG/T 5013
10	废弃化学品中铬的测定	HG/T 5014
11	固体废物 钡的测定 石墨炉原子吸收分光光度法	HJ 767
12	固体废物 铍 镍 铜和钼的测定 石墨炉原子吸收分光光度法	HJ 752

A.2 浸提液消解

移取适量浸出液于 50 mL 聚四氟乙烯消解管中，加硝酸至溶液 pH 不大于 2（约 3 mL~5 mL），置于石墨消解仪中，于 110℃~150 ℃密闭消解约 50 min 后，全部转移至 25 mL 容量瓶中，以水定容至刻度，摇匀。如溶液浑浊或存在悬浮物，应采用 0.22 μm 水相针式过滤器（聚醚砜）过滤后，参照附表 A.1 中方法测定元素含量。若当天无法测定，应贮于 0℃~4℃的冰箱中保存。

参 考 文 献

- [1] HG/T 4548 废弃化学品中砷的测定 二乙基二硫代氨基甲酸银分光光度法
 - [2] HG/T 4550 废弃化学品中镉的测定
 - [3] HG/T 4551 废弃化学品中镍的测定
 - [4] HG/T 5013 废弃化学品中铜的测定
 - [5] HG/T 5014 废弃化学品中铬的测定
 - [6] HG/T 5813 废弃化学品 铅含量测定方法
 - [7] HG/T 5814 废弃化学品 锌含量测定方法
 - [8] HJ 702 固体废物 汞、砷、硒、铋、锑的测定 微波消解/原子荧光法
 - [9] HJ 752 固体废物 铍 镍 铜和钼的测定 石墨炉原子吸收分光光度法
 - [10] HJ 766 固体废物 金属元素的测定 电感耦合等离子体质谱法
 - [11] HJ 767 固体废物 钡的测定 石墨炉原子吸收分光光度法
 - [12] HJ 781 固体废物 22种金属元素的测定 电感耦合等离子体发射光谱法
-