



中华人民共和国国家标准

GB/T XXXXX—XXXX

废弃化学品中汞含量测定 氧弹燃烧法

Determination of mercury content in waste chemicals—
Oxygen bomb combustion method

征求意见稿

XXXX—XX—XX 发布

XXXX—XX—XX 实施

国家市场监督管理总局
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。

本文件由中国石油和化学工业联合会提出。

本文件由全国废弃化学品处置标准化技术委员会（SAC/TC 294）归口。

本文件起草单位：深圳市艾科尔特检测有限公司、河南心连心化肥检测有限公司、惠州市斯瑞尔环境科技有限公司、深圳市华保科技有限公司、华东师范大学、中海油天津化工研究设计院有限公司。

本文件主要起草人：彭义华、刘艳杰、陈晓玲、蓝福燕、何岩、安晓英、彭娟、谢树敏、许卫芹、蔡瑞乾、张谊彬、李志超、弓创周、丁灵。

废弃化学品中汞含量测定 氧弹燃烧法

警告：本文件中所使用的部分试剂具有腐蚀性，操作时应小心谨慎！如溅到皮肤或眼睛上应立即用水冲洗，严重者应立即就医。使用本文件的人员应有正规实验室工作的实践经验。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。

1 范围

本文件描述了采用氧弹燃烧法测定废弃化学品中总汞含量的试验方法。

本文件适用于常温下非气态可燃废弃化学品中总汞含量的测定。

2 规范性引用文件

下列文件中的内容通过文中的规范性引用而构成本文件必不可少的条款。其中，注日期的引用文件，仅该日期对应的版本适用于本文件；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 213 煤的发热量测定方法

GB/T 6682 分析实验室用水规格和试验方法

GB/T 30991 智能氧弹式热量计通用技术条件

GB/T 33057 废弃化学品取样制样方法

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

3 术语和定义

本文件没有需要界定的术语和定义。

4 原理

试样在密闭含有高压氧气的氧弹中通过燃烧，汞以汞单质形式存在于气相中，被高锰酸钾溶液吸收后转化为二价汞，吸收液用电感耦合等离子体发射光谱仪或氢化物发生原子荧光光度计测定定量。

5 一般规定

5.1 本文件所用试剂和水，在没有注明其他要求时，均指分析纯试剂和 GB/T 6682 中规定的二级水。

5.2 试验中所用的杂质标准溶液，在没有注明其他要求时，按 HG/T 3696.2 的规定制备。

6 试剂或材料

- 6.1 盐酸：优级纯试剂。
- 6.2 盐酸羟胺溶液：10 g/L。
- 6.3 盐酸溶液：1+1，优级纯试剂配制。
- 6.4 盐酸溶液：5+95，优级纯试剂配制。
- 6.5 高锰酸钾溶液：0.01 mol/L。称取 0.158 g 高锰酸钾（KMnO₄）溶解于 100 mL 硫酸溶液(3+97)中。该溶液现用现配。
- 6.6 硼氢化钾-氢氧化钾溶液：10 g/L。称取 0.5g 氢氧化钾（KOH）置于盛有 100 mL 水的烧杯中，搅拌至完全溶解后再加入 1.0 g 硼氢化钾（KBH₄），继续搅拌至溶解。此溶液现用现配。
- 6.7 汞标准贮备溶液：1 mL 溶液含汞（Hg）100 μg。按照 HG/T 3696.2 配制汞标准贮备液后准确稀释，或选用有证系列国家标准物质单标溶液（1000 μg/mL）准确稀释。
- 6.8 汞标准溶液 I：1 mL 溶液含汞（Hg）1 μg。移取汞贮备溶液 5.00 mL，置于 500 mL 容量瓶中，加 50 mL 盐酸溶液（1+1）以水稀释至刻度，摇匀。该溶液现用现配。
- 6.9 汞标准溶液 II：1 mL 溶液含汞（Hg）10 ng。移取汞标准溶液 I 5.00 mL，置于 500 mL 容量瓶中，加 50 mL 盐酸溶液（1+1）以水稀释至刻度，摇匀。该溶液现用现配。
- 6.10 纯氧：氧（O₂）纯度（摩尔分数）不小于 99.995 %。
- 6.11 助燃剂：宜选液体石蜡或苯甲酸、淀粉等（使用前经空白试验检测，待测元素汞含量应低于方法检出限）。
- 6.12 样品胶囊（或助燃袋等）：选择可燃材料（使用前经空白试验检测，待测元素汞含量应低于方法检出限）。

7 仪器设备

- 7.1 氧弹式热量计。配备氧弹与样品杯，要求如下：
- a) 氧弹：内表面为不锈钢或其他不会对燃烧过程或燃烧生成物产生影响的材质，容积不小于 200 mL，附带充氧装置，点火丝应为镍丝或铂丝。
 - b) 样品杯：铂金或石英、陶瓷等耐腐蚀材质。
- 7.2 冷却桶：不小于 3L。
- 7.3 氢化物发生原子荧光光度计：配汞元素空心阴极灯。
- 7.4 电感耦合等离子体发射光谱仪。

8 取样与制样

成分明确的废弃化学品按照相应的产品标准进行取样、制样；成分未明或混合物按 GB/T 33057 中规定的方法进行取样、制样。

固体样品处理后颗粒粒径不大于 2 mm，或按照 GB/T 213 中要求，混匀后压饼。液体样品为均相。

9 试验步骤

9.1 试验前准备

9.1.1 试验前，应对氧弹的气密性按照 GB/T 30991 进行检测并满足要求。

9.1.2 试验前，应进行空白试验，确认所用试剂或材料和仪器设备中存在较少或不存在待测元素干扰（待测元素汞含量宜低于方法检出限）。

9.1.3 试验前，应对氧弹内部进行清洗，清洗可先用丙酮或异丙醇浸泡后洗涤，最后用水清洗。

9.1.4 氧弹内表面应干燥、洁净，不应存在凹痕。

9.1.5 应避免高浓度和低浓度试样交替试验。

9.2 试验溶液制备

称取 0.2 g~0.5 g 试样，精确至 0.000 2g，宜置于样品胶囊（或助燃袋等）中，放入样品杯。沿氧弹内壁加入 10 mL 高锰酸钾溶液作为吸收液，使氧弹内壁保持湿润。将样品杯放入氧弹内，装好点火丝使之与试样靠近（保持约 1 mm 间距）但不得碰触试样和样品杯壁。旋紧氧弹盖，对氧弹进行充氧，压力为 (2.5 ± 0.2) MPa，维持 30 s~60 s 充氧时间。氧弹气密性及氧弹式热量计其他操作应符合 GB/T 30991 中的规定。

对氧弹进行点火，燃烧结束后，将氧弹置于装有 2 L 冷水的冷却桶中（期间小幅振摇 3 次~4 次），45 min 后，在通风橱中缓慢（宜持续 20 s 以上）排气。打开氧弹（如果发现氧弹内壁有烟垢或油污样残留，说明样品未完全烧燃，应终止试验，并减少取样量重新试验或加入助燃剂重新试验）。转移吸收液至预先加入 5 mL 盐酸的 100 mL 容量瓶中，将样品杯、支架等氧弹内部部件与氧弹盖内壁、弹桶内壁用约 60°C 水清洗至少 3 次后全部转移至上述容量瓶中，缓慢滴加盐酸羟胺溶液（每次约 100 μ L）至溶液接近无色，冷却后，以水定容至刻度，摇匀。

同样条件制备空白试验溶液，空白试验除不加试样外，其余加入试剂的种类与量与试验溶液相同。

注：热值低于 6000 kJ/kg 的试样，宜在试样中混入适量助燃剂。

9.3 试验步骤

9.3.1 电感耦合等离子体发射光谱法

9.3.1.1 检出限

废弃化学品取样量为 0.2 g，试验溶液定容至 100 mL 时，电感耦合等离子体发射光谱法检出限为 5 μ g/g。

9.3.1.2 工作曲线绘制

分别移取 0.00 mL、1.00 mL、2.5 mL、5.00 mL、10.00 mL、20.00 mL 汞标准溶液 I，置于 6 个 100 mL 容量瓶中，加 10 mL 盐酸溶液（见 6.3）以水稀释至刻度，摇匀。此系列溶液中待测元素的质量分别为 0 μg、1.0 μg、2.5 μg、5.0 μg、10.0 μg、20.0 μg。

在仪器最佳的测定条件下，推荐的待测元素的分析谱线波长 194.164 nm，按质量浓度由低至高的顺序对标准系列溶液中的汞含量进行测定，从标准溶液的发射光谱强度减去试剂空白溶液的发射光谱强度，分别以待测元素的质量浓度（μg/mL）为横坐标，对应的发射光谱强度为纵坐标绘制标准曲线。

9.3.1.3 测定

在工作曲线测定条件下，对试验溶液和空白试验溶液进行测定，根据所测各待测元素的发射光谱强度，由工作曲线计算出试验溶液和空白试验溶液中待测元素的质量浓度（μg/mL）。

若试样中待测元素质量浓度超出工作曲线范围时，重新稀释后进行测定，并计入稀释倍数。

9.3.1.4 试验数据处理

废弃化学品中总汞含量以汞的质量分数 w 计，数值以毫克每千克（mg/kg）表示，按公式（1）计算：

$$w = \frac{(\rho - \rho_0) \times 100}{m} \times k \dots\dots\dots (1)$$

式中：

ρ ——从工作曲线上查出的试验溶液中总汞的质量浓度的数值，单位为微克每毫升（μg/mL）；

ρ_0 ——从工作曲线上查出的空白试验溶液中总汞的质量浓度的数值，单位为微克每毫升（μg/mL）；

k ——试验溶液的稀释倍数；

m ——试料质量的数值，单位为克（g）。

取平行测定结果的算术平均值为测定结果。

9.3.2 氢化物发生原子荧光法

9.3.2.1 检出限

废弃化学品取样量为 0.2 g，试验溶液定容至 100 mL 后分取 5 mL 定容至 50 mL 时，氢化物原子荧光法检出限为 0.02 μg/g。

9.3.2.2 工作曲线绘制

分别移取 0.00 mL、1.00 mL、2.5 mL、5.00 mL、10.00 mL、20.00 mL 汞标准溶液 II，置于 6 个预先加入 5 mL 盐酸的 100 mL 容量瓶中，以水稀释至刻度，摇匀。此标准系列溶液中待测元素的质量分别为 0 ng、10 ng、25 ng、50 ng、100 ng、200 ng。

根据仪器说明书要求优化测试条件。

待仪器稳定后，以硼氢化钾-氢氧化钠溶液为还原剂、盐酸溶液（见 6.4）为载流溶液，浓度由低到高依次测定氢化物发生原子荧光光度计汞系列标准溶液。以测得的原子荧光强度为纵坐标，相对应的汞元素浓度为横坐标，绘制工作曲线。

9.3.2.3 测定

分取适量试验溶液与空白试验溶液分别置于50 mL容量瓶中，加盐酸2.5 mL，用水定容至标线，混匀，待测。

分析前，用盐酸溶液（见6.4）冲洗系统直到空白强度值降至最低，待分析信号稳定后，在工作曲线绘制相同条件下分析上述试验溶液与空白试验溶液。若试样中待测元素质量浓度超出工作曲线范围时，重新稀释后进行测定，并计入稀释倍数。

9.3.2.4 试验数据处理

废弃化学品中总汞含量以汞的质量分数 w 计，数值以毫克每千克（mg/kg）表示，按公式（2）计算：

$$w = \frac{(\rho - \rho_0) \times 100}{m(V/50)} \times k \dots\dots\dots (2)$$

式中：

ρ ——从工作曲线上查出的试验溶液中总汞的质量浓度的数值，单位为微克每毫升（ $\mu\text{g/mL}$ ）；

ρ_0 ——从工作曲线上查出的空白试验溶液中总汞的质量浓度的数值，单位为微克每毫升（ $\mu\text{g/mL}$ ）；

V ——分取的试验溶液的体积的数值，单位为毫升（mL）；

k ——试验溶液的稀释倍数；

m ——试料质量的数值，单位为克（g）。

取平行测定结果的算术平均值为测定结果。

10 质量控制

10.1 精密度

废弃化学品中总汞含量测定结果，实验室内变异系数不大于表 1 的规定。

表 1

序 号	总汞含量范围	实验室内变异系数
1	0.1 $\mu\text{g/kg}$	43 %
2	1 $\mu\text{g/kg}$	30 %
3	10 $\mu\text{g/kg}$	21 %
4	100 $\mu\text{g/kg}$	15 %
5	1 mg/kg	11 %
6	10 mg/kg	7.5 %
7	100 mg/kg	5.3 %
8	1000 mg/kg	3.8 %

10.2 准确度

废弃化学品中汞含量测定方法回收率范围见表2:

表2

序 号	总汞含量范围	回收率范围
1	<0.1 mg/kg	60 %~120 %
2	0.1 mg/kg~1 mg/kg	80 %~110 %
3	1 mg/kg~100 mg/kg	90 %~110 %
4	>100 mg/kg	95 %~105 %