

ICS 13 040 40
Z 60

DB44

广东省地方标准

DB 44/1597-2015

电镀水污染物排放标准

Discharge standard of water pollutants for electroplating

(发布稿)

2015-06-03 发布

2015-08-20 实施

广东省环境保护厅
广东省质量技术监督局

发布

目 次

前 言	II
1 适用范围	1
2 规范性引用文件	1
3 术语和定义	2
4 技术内容	3
4.1 区域划分	3
4.2 水污染物排放控制要求	3
5 污染物监测要求	6
5.1 污染物监测的一般要求	6
5.2 污染物监测要求	6
6 标准实施与监督	8
附录A（规范性附录）水质 铝的测定 间接火焰原子吸收法	9
附录B（规范性附录）水质 铝的测定 电感耦合等离子体发射光谱法（ICP-AES）	11

前 言

为贯彻《中华人民共和国环境保护法》和《中华人民共和国水污染防治法》等法律法规，加强广东省电镀水污染物排放控制，减少和削减重金属污染，保护和改善水环境质量，促进电镀工艺和污染治理技术的进步，制定本标准。

本标准依据 GB/T 1.1-2009 规则进行起草，是在《电镀污染物排放标准》(GB21900-2008)的基础上制定的广东省地方标准。

本标准规定了广东省辖区内电镀企业、电镀专业园区的水污染物排放控制要求。环境影响评价批复文件要求严于本标准时，按照批复文件执行。国家发布新标准严于本标准时，执行国家新标准。

本标准的全部技术内容为强制性。

本标准附录 A 和附录 B 为规范性附录。

本标准由广东省环境保护厅提出并归口。

本标准主要起草单位：广东省环境科学研究院、广东省环境科学学会、广东省电镀行业协会。

本标准主要起草人：王 刚、张路路、李朝晖、尹倩婷、许 冲、韩瑾珂、赵国鹏、黄振雄、罗育池、郭静翔。

本标准由广东省人民政府 2015 年 5 月 8 日批准。

本标准于 2015 年 6 月 3 日首次发布，自 2015 年 8 月 20 日实施。

本标准由广东省环境保护厅解释。

电镀水污染物排放标准

1 适用范围

本标准规定了广东省辖区内电镀企业、电镀专业园区的水污染物排放控制要求。

本标准适用于现有电镀企业、电镀专业园区的水污染物排放管理，以及新建、改建、扩建项目的环境影响评价、设计、竣工验收及其建成后的水污染物排放管理。

本标准也适用于具有电镀、化学镀、化学转化膜等工艺设施的其他生产企业。

本标准规定的水污染物排放控制要求适用于电镀企业、电镀专业园区直接或间接向其法定边界外排放水污染物的行为。

2 规范性引用文件

本标准内容引用了下列文件或其中的条款。不注日期的引用文件，其最新版本（包括所有的修改单）适用于本标准。

- GB/T 6920 水质 pH 值的测定 玻璃电极法
- GB/T 7466 水质 总铬的测定 高锰酸钾氧化-二苯碳酰二肼分光光度法
- GB/T 7467 水质 六价铬的测定 二苯碳酰二肼分光光度法
- GB/T 7469 水质 汞的测定 双硫腺分光光度法
- GB/T 7470 水质 铅的测定 双硫腺分光光度法
- GB/T 7471 水质 镉的测定 双硫腺分光光度法
- GB/T 7472 水质 锌的测定 双硫腺分光光度法
- GB/T 7475 水质 铜、锌、铅、镉的测定 原子吸收分光光度法
- GB/T 7484 水质 氟化物的测定 离子选择电极法
- GB/T 11893 水质 总磷的测定 钼酸铵分光光度法
- GB/T 11901 水质 悬浮物的测定 重量法
- GB/T 11907 水质 银的测定 火焰原子吸收分光光度法
- GB/T 11910 水质 镍的测定 丁二酮肟分光光度法
- GB/T 11911 水质 铁、锰的测定 火焰原子吸收分光光度法
- GB/T 11912 水质 镍的测定 火焰原子吸收分光光度法
- GB/T 11914 水质 化学需氧量的测定 重铬酸盐法
- GB 18871 电离辐射防护与辐射源安全基本标准
- GB 21900 电镀污染物排放标准
- HJ/T 84 水质无机阴离子的测定 离子色谱法
- HJ/T 195 水质 氨氮的测定 气相分子吸收光谱法
- HJ/T 199 水质 总氮的测定 气相分子吸收光谱法
- HJ/T 345 水质 铁的测定 邻菲罗啉分光光度法（试行）
- HJ/T 399 水质 化学需氧量的测定 快速消解分光光度法
- HJ 484 水质 氟化物的测定 容量法和分光光度法
- HJ 485 水质 铜的测定 二乙基二硫代氨基甲酸钠分光光度法
- HJ 486 水质 铜的测定 2, 9-二甲基-1, 10 菲罗啉分光光度法
- HJ 488 水质 氟化物的测定 氟试剂分光光度法
- HJ 490 水质 银的测定 镉试剂 2B 分光光度法
- HJ 535 水质 氨氮的测定 纳氏试剂分光光度法
- HJ 536 水质 氨氮的测定 水杨酸分光光度法
- HJ 537 水质 氨氮的测定 蒸馏和滴定法
- HJ 597 水质 汞的测定 冷原子吸收分光光度法
- HJ 636 水质 总氮的测定 碱性过硫酸钾消解紫外分光光度法
- HJ 637 水质 石油类和动植物油类的测定 红外分光光度法
- HJ 659 水质 氟化物的测定 真空检测管-电子比色法

- HJ 665 水质 氨氮的测定 连续流动-水杨酸分光光度法
HJ 666 水质 氨氮的测定 流动注射-水杨酸分光光度法
HJ 667 水质 总氮的测定 连续流动-盐酸萘乙二胺分光光度法
HJ 668 水质 总氮的测定 流动注射-盐酸萘乙二胺分光光度法
HJ 670 水质 磷酸盐和总磷的测定 连续流动-钼酸铵分光光度法
HJ 671 水质 总磷的测定 流动注射-钼酸铵分光光度法
HJ 694 水质 汞、砷、硒、铋和锑的测定 原子荧光法
《污染源自动监控管理办法》(国家环境保护总局令第 28 号)
《环境监测管理办法》(国家环境保护总局令第 39 号)

3 术语和定义

下列术语和定义适用于本标准。

3.1

电镀 electroplating

指利用电解方法在零件表面沉积均匀、致密、结合良好的金属或合金层的过程。包括镀前处理(去油、去锈)、镀上金属层和镀后处理(钝化、去氢)。

3.2

电镀专业园区 electroplated industrial park

指具有运营管理主体和集中废水处理设施的,由专业电镀企业或配套电镀企业组成的专业园区。

3.3

公共污水处理系统 public wastewater treatment system

指通过纳污管道等方式收集废水,为两家以上排污单位提供废水处理服务并且排水能够达到相关排放标准要求的企业或机构,包括各种规模和各类的城镇污水处理厂、区域污水处理厂(不包括电镀专业园区废水集中处理系统)等,其废水处理程度应达到二级或二级以上。

3.4

化学镀 electroless plating

也称无电解镀或者自催化镀,是在无外加电流的情况下借助合适的还原剂,使镀液中金属离子还原成金属,并沉积到零件表面的一种镀覆方法。

3.5

化学转化膜 chemical conversion coating

指金属(包括镀层金属)表层原子与介质中的阴离子发生化学氧化或电化学氧化反应,在金属表面生成附着力良好的化合物膜层。化学转化膜工艺通常包括钝化、阳极氧化、磷化等表面处理工艺。

3.6

单层镀 monolayer coating

指通过一次电镀,在零件表面形成单金属镀层或合金镀层的过程。

3.7

多层镀 multilayer coating

指进行二次及二次以上的电镀,在零件表面形成两层或两层以上镀层的过程。如钢铁零件镀防护-装饰性铬镀层,需先镀中间镀层后再镀铬。

3.8

排水量 effluent volume

指生产设施或企业向企业法定边界以外排放的废水量,包括与生产有直接或间接关系的

各种外排废水（如厂区生活污水、冷却废水、厂区锅炉等）。

3.9

单位产品基准排水量 benchmark effluent volume per unit product

指用于核定水污染物排放浓度而规定的生成单位面积镀件镀层的废水排放量上限值。

4 技术内容

4.1 区域划分

本标准将广东省划分为珠三角、非珠三角两个区域，按所在区域执行相应的水污染物排放控制要求。

珠江三角洲地区，包括广州、深圳、珠海、佛山、江门、东莞、中山、惠州和肇庆市全部范围。

非珠江三角洲地区，除珠三角以外的行政区域。

4.2 水污染物排放控制要求

4.2.1 现有项目按所在区域不同，分别执行表 1 中相应的排放浓度限值。

珠三角现有项目：自 2012 年 9 月 1 日前环境影响评价文件已获批准的电镀企业、电镀专业园区。珠三角现有项目执行表 1 规定的珠三角水污染物排放限值。

非珠三角现有项目：自标准实施之日前环境影响评价文件已获批准的电镀企业、电镀专业园区。非珠三角现有项目执行表 1 规定的非珠三角水污染物排放限值；自 2018 年 6 月 30 日起，执行表 2 规定的非珠三角水污染物排放限值。

表 1 现有项目水污染物排放限值及单位产品基准排水量

序号	污染物	排放限值		污染物排放监控位置
		珠三角	非珠三角	
1	总铬 (mg/L)	0.5	1.0	车间或生产设施废水排放口
2	六价铬 (mg/L)	0.1	0.2	车间或生产设施废水排放口
3	总镍 (mg/L)	0.5	0.5	车间或生产设施废水排放口
4	总镉 (mg/L)	0.01	0.05	车间或生产设施废水排放口
5	总银 (mg/L)	0.1	0.3	车间或生产设施废水排放口
6	总铅 (mg/L)	0.1	0.2	车间或生产设施废水排放口
7	总汞 (mg/L)	0.005	0.01	车间或生产设施废水排放口
8	总铜 (mg/L)	0.5	0.5	企业废水总排放口
9	总锌 (mg/L)	1.0	1.5	企业废水总排放口
10	总铁 (mg/L)	2.0	3.0	企业废水总排放口
11	总铝 (mg/L)	2.0	3.0	企业废水总排放口
12	pH	6~9	6~9	企业废水总排放口
13	悬浮物 (mg/L)	30	50	企业废水总排放口
14	化学需氧量 (COD _{Cr} , mg/L)	80	80	企业废水总排放口
15	氨氮 (mg/L)	15	15	企业废水总排放口
16	总氮 (mg/L)	20	20	企业废水总排放口

17	总磷 (mg/L)	1.0	1.0	企业废水总排放口
18	石油类 (mg/L)	2.0	3.0	企业废水总排放口
19	氟化物 (mg/L)	10	10	企业废水总排放口
20	总氰化物(以 CN ⁻ 计,mg/L)	0.2	0.3	企业废水总排放口
单位产品基准 排水量*, L/m ² (镀件镀层)	多层镀	250	500	排水量计量位置与污染物排放监控 位置一致
	单层镀	100	200	
注: 单位产品基准排水量仅适用于专业电镀企业, 其他含电镀工序企业单位产品基准排水量可参照相关行业标准和环境影响评价批复执行。				

4.2.2 新建项目按所在区域不同, 分别执行表 2 中相应的排放浓度限值。

珠三角新建项目: 自 2012 年 9 月 1 日起环境影响评价文件获得批准的新建、扩建电镀企业、电镀专业园区。珠三角新建项目执行表 2 规定的珠三角水污染物排放限值。

非珠三角新建项目: 自标准实施之日起环境影响评价文件获得批准的新建、扩建电镀企业、电镀专业园区。非珠三角新建项目执行表 2 规定的非珠三角水污染物排放限值。

表 2 新建项目水污染物排放限值及单位产品基准排水量

序号	污染物	排放限值		污染物排放监控位置
		珠三角	非珠三角	
1	总铬 (mg/L)	0.5	0.5	车间或生产设施废水排放口
2	六价铬 (mg/L)	0.1	0.1	车间或生产设施废水排放口
3	总镍 (mg/L)	0.1	0.5	车间或生产设施废水排放口
4	总镉 (mg/L)	0.01	0.01	车间或生产设施废水排放口
5	总银 (mg/L)	0.1	0.1	车间或生产设施废水排放口
6	总铅 (mg/L)	0.1	0.1	车间或生产设施废水排放口
7	总汞 (mg/L)	0.005	0.005	车间或生产设施废水排放口
8	总铜 (mg/L)	0.3	0.5	企业废水总排放口
9	总锌 (mg/L)	1.0	1.0	企业废水总排放口
10	总铁 (mg/L)	2.0	2.0	企业废水总排放口
11	总铝 (mg/L)	2.0	2.0	企业废水总排放口
12	pH	6~9	6~9	企业废水总排放口
13	悬浮物 (mg/L)	30	30	企业废水总排放口
14	化学需氧量 (COD _{Cr} , mg/L)	50	80	企业废水总排放口
15	氨氮 (mg/L)	8	15	企业废水总排放口
16	总氮 (mg/L)	15	20	企业废水总排放口
17	总磷 (mg/L)	0.5	1.0	企业废水总排放口
18	石油类 (mg/L)	2.0	2.0	企业废水总排放口
19	氟化物 (mg/L)	10	10	企业废水总排放口

20	总氰化物(以 CN ⁻ 计, mg/L)	0.2	0.2	企业废水总排放口
单位产品基准排水量*, L/m ² (镀件镀层)	多层镀	250	250	排水量计量位置与污染物排放监控位置一致
	单层镀	100	100	
注: 单位产品基准排水量仅适用于专业电镀企业, 其他含电镀工序企业单位产品基准排水量可参照相关行业标准和环境影响评价批复执行。				

4.2.3 根据环境保护工作的要求, 在国土开发密度较高、环境承载能力开始减弱或水环境容量较小、生态环境脆弱, 容易发生严重水环境污染问题而需要采取特别保护措施的地区, 经省人民政府同意, 执行表 3 规定的水污染物特别排放限值。

表 3 水污染物特别排放限值

序号	污染物	排放限值	污染物排放监控位置
1	总铬 (mg/L)	0.5	车间或生产设施废水排放口
2	六价铬 (mg/L)	0.1	车间或生产设施废水排放口
3	总镍 (mg/L)	0.1	车间或生产设施废水排放口
4	总镉 (mg/L)	0.01	车间或生产设施废水排放口
5	总银 (mg/L)	0.1	车间或生产设施废水排放口
6	总铅 (mg/L)	0.1	车间或生产设施废水排放口
7	总汞 (mg/L)	0.005	车间或生产设施废水排放口
8	总铜 (mg/L)	0.3	企业废水总排放口
9	总锌 (mg/L)	1.0	企业废水总排放口
10	总铁 (mg/L)	2.0	企业废水总排放口
11	总铝 (mg/L)	2.0	企业废水总排放口
12	pH	6~9	企业废水总排放口
13	悬浮物 (mg/L)	30	企业废水总排放口
14	化学需氧量 (COD _{Cr} , mg/L)	50	企业废水总排放口
15	氨氮 (mg/L)	8	企业废水总排放口
16	总氮 (mg/L)	15	企业废水总排放口
17	总磷 (mg/L)	0.5	企业废水总排放口
18	石油类 (mg/L)	2.0	企业废水总排放口
19	氟化物 (mg/L)	10	企业废水总排放口
20	总氰化物(以 CN ⁻ 计, mg/L)	0.2	企业废水总排放口
单位产品基准排水量*, L/m ² (镀件镀层)	多层镀	250	排水量计量位置与污染物排放监控位置一致
	单层镀	100	
注: 单位产品基准排水量仅适用于专业电镀企业, 其他含电镀工序企业单位产品基准排水量可参照相关行业标准和环境影响评价批复执行。			

4.2.4 按电镀专业园区环境影响评价批复文件要求引进的入园新建项目, 其废水经园区废水

集中处理系统处理后，执行园区现行水污染物排放限值。

4.2.5 企业（含电镀专业园区）在不改变项目性质和生产规模、不增加污染物排放量和排放种类的情况下对生产工艺进行改进的，执行企业现行水污染物排放限值。

4.2.6 企业（含电镀专业园区）向其法定边界外环境排放废水，其总铬、六价铬、总镍、总镉、总银、总铅、总汞等第一类污染物浓度不得超过表 1、表 2 相应的排放限值。

4.2.7 企业（含电镀专业园区）向公共污水处理系统排放废水时，总铬、六价铬、总镍、总镉、总银、总铅、总汞等第一类污染物执行表 1、表 2 相应的排放限值；pH 排放限值为 6~9，其他污染物的排放不超过本标准现有项目相应排放限值的 200%。

4.2.8 对于排放含有放射性物质的污水，除执行本标准外，还应符合 GB18871 的规定。

4.2.9 水污染物排放浓度限值适用于单位产品实际排水量不高于单位产品基准排水量的情况。若单位产品实际排水量超过单位产品基准排水量，须按公式（1）将实测水污染物浓度换算为水污染物基准水量排放浓度，并以水污染物基准水量排放浓度作为判定排放是否达标的依据。产品产量和排水量统计周期为一个工作日。

在企业的生产设施同时生产两种以上产品、可适用不同排放控制要求或不同行业国家污染物排放标准，且生产设施产生的污水混合处理排放的情况下，应执行排放标准中规定的最严格的浓度限值，并按公式（1）换算水污染物基准水量排放浓度：

$$C_{\text{基}} = \frac{Q_{\text{总}}}{\sum Y_i Q_{i\text{基}}} \times C_{\text{实}} \quad (1)$$

式中：

$C_{\text{基}}$ ——水污染物基准水量排放浓度（mg/L）

$Q_{\text{总}}$ ——排水总量（m³）

Y_i ——某种镀件镀层的产量（m²）

$Q_{i\text{基}}$ ——某种镀件的单位产品基准排水量（m³/m²）

$C_{\text{实}}$ ——实测水污染物浓度（mg/L）

若 $Q_{\text{总}}$ 与 $\sum Y_i Q_{i\text{基}}$ 的比值小于 1，则以水污染物实测浓度作为判定排放是否达标的依据。

5 污染物监测要求

5.1 污染物监测的一般要求

5.1.1 电镀企业（含电镀专业园区）应对含一类污染物的废水进行分类收集、单独处理，并在处理设施后设置相应的监控点和永久性排污口标志。

5.1.2 新建设施应按照《污染源自动监控管理办法》的规定，安装污染物排放自动监控设备，并与环保部门的监控中心联网，并保证设备正常运行。各地现有企业安装污染物排放自动监控设备的要求，可参照国家或省级环境保护行政主管部门的有关规定。

5.1.3 对污染物排放情况进行监测的频次、采样时间等要求，按国家有关污染源监测技术规范的规定执行。

5.1.4 镀件镀层面积的核定，以法定报表为依据。

5.1.5 企业应按照有关法律和《环境监测管理办法》的规定，对排污状况进行监测，并保存原始监测记录。

5.2 污染物监测要求

5.2.1 对水污染物浓度的测定采用表 4 所列的方法标准。

表 4 水污染物浓度测定方法标准

序号	污染物项目	方法标准名称	方法标准编号
1	总铬	水质 总铬的测定 高锰酸钾氧化-二苯碳酰二肼分光光度法	GB/T 7466

2	六价铬	水质 六价铬的测定 二苯碳酰二肼分光光度法	GB/T 7467
3	总镍	水质 镍的测定 丁二酮肟分光光度法	GB/T 11910
		水质 镍的测定 火焰原子吸收分光光度法	GB/T 11912
4	总镉	水质 镉的测定 双硫脲分光光度法	GB/T 7471
		水质 铜、锌、铅、镉的测定 原子吸收分光光度法	GB/T 7475
5	总银	水质 银的测定 火焰原子吸收分光光度法	GB/T 11907
		水质 银的测定 镉试剂 2B 分光光度法	HJ 490
6	总铅	水质 铅的测定 双硫脲分光光度法	GB/T 7470
		水质 铜、锌、铅、镉的测定 原子吸收分光光度法	GB/T 7475
7	总汞	水质 汞的测定 冷原子吸收分光光度法	HJ 597
		水质 汞的测定 双硫脲分光光度法	GB/T 7469
		水质 汞、砷、硒、铋和锑的测定 原子荧光法	HJ 694—2014
8	总铜	水质 铜的测定 2, 9-二甲基-1, 10 菲啰啉分光光度法	HJ 486
		水质 铜的测定 二乙基二硫代氨基甲酸钠分光光度法	HJ 485
		水质 铜、锌、铅、镉的测定 原子吸收分光光度法	GB/T 7475
9	总锌	水质 锌的测定 双硫脲分光光度法	GB/T 7472
		水质 铜、锌、铅、镉的测定 原子吸收分光光度法	GB/T 7475
10	总铁	水质 铁、锰的测定 火焰原子吸收分光光度法	GB/T 11911
		水质铁的测定 邻菲啰啉分光光度法（试行）	HJ/T 345
11	总铝	水质 铝的测定 间接火焰原子吸收法	见附录 A
		水质 铝的测定 电感耦合等离子体发射光谱法	见附录 B
12	pH	水质 pH 值的测定 玻璃电极法	GB/T 6920
13	悬浮物	水质 悬浮物的测定 重量法	GB/T 11901
14	化学需氧量	水质 化学需氧量的测定 重铬酸盐法	GB/T 11914
		水质 化学需氧量的测定 快速消解分光光度法	HJ/T 399
15	氨氮	水质 氨氮的测定 蒸馏和滴定法	HJ 537
		水质 氨氮的测定 纳氏试剂分光光度法	GB/T 7479
		水质 氨氮的测定 水杨酸分光光度法	HJ 536
		水质 氨氮的测定 气相分子吸收光谱法	HJ/T 195
		水质 氨氮的测定 连续流动-水杨酸分光光度法	HJ 665
		水质 氨氮的测定 流动注射-水杨酸分光光度法	HJ 666
16	总氮	水质 总氮的测定 气相分子吸收光谱法	HJ/T199
		水质 总氮的测定 碱性过硫酸钾消解紫外分光光度法	HJ 636
		水质 总氮的测定 连续流动-盐酸萘乙二胺分光光度法	HJ 667

		水质 总氮的测定 流动注射-盐酸萘乙二胺分光光度法	HJ 668
17	总磷	水质 总磷的测定 钼酸铵分光光度法	GB/T 11893
		水质 磷酸盐和总磷的测定 连续流动-钼酸铵分光光度法	HJ 670
		水质 总磷的测定 流动注射-钼酸铵分光光度法	HJ 671
18	石油类	水质 石油类和动植物油类的测定 红外分光光度法	HJ 637
19	氟化物	水质 氟化物的测定 氟试剂分光光度法	HJ 488
		水质 氟化物的测定 离子选择电极法	GB/T 7484
		水质无机阴离子的测定 离子色谱法	HJ/T 84
20	总氰化物	水质 氰化物的测定 容量法和分光光度法	HJ 484
		水质 氰化物的测定 真空检测管-电子比色法	HJ 659
说明：1.测定暂无适用方法标准的污染物项目，使用附录所列方法，待国家发布相应的方法标准并实施后，停止使用。			

6 标准实施与监督

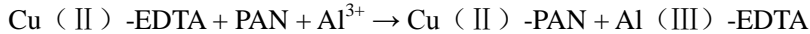
6.1 本标准由县级以上人民政府环境保护行政主管部门负责监督实施。

6.2 在任何情况下，企业均应遵守本标准的污染物排放控制要求，采取必要措施保证污染防治设施正常运行。各级环保部门在对设施进行监督性检查时，可以现场即时采样或监测的结果，作为判定排污行为是否符合排放标准以及实施相关环境保护管理措施的依据。在发现设施耗水或排水量有异常变化的情况下，应核定设施的实际产品产量、排水量，按本标准的规定，换算水污染物基准水量排放浓度。

附录 A
(规范性附录)
水质 铝的测定 间接火焰原子吸收法

A.1 方法原理

在 pH4.0~5.0 的乙酸-乙酸钠缓冲介质中及在 1-(2-吡啶偶氮)-2-萘酚 (PAN) 存在的条件下, Al^{3+} 与 $\text{Cu}(\text{II})$ -EDTA 发生定量交换, 反应式如下:



生成物 $\text{Cu}(\text{II})\text{-PAN}$ 可被氯仿萃取, 用空气-乙炔火焰测定水相中剩余的铜, 从而间接测定铝的含量。

A.2 干扰及消除

K^+ 、 Na^+ (各 10 mg), Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Fe^{2+} (各 200 μg), Cr^{3+} (125 μg), Zn^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Mo^{6+} (各 50 μg), PO_4^{3-} 、 Cl^- 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} (各 1 mg) 不干扰 20 μg Al^{3+} 的测定。

Cr^{6+} 超过 125 μg 稍有干扰, Cu^{2+} 、 Ni^{2+} 干扰严重, 但在加入 $\text{Cu}(\text{II})\text{-EDTA}$ 前, 先加入 PAN, 则 50 μg Cu^{2+} 及 5 μg Ni^{2+} 无干扰。 Fe^{3+} 干扰严重, 加入抗坏血酸可使 Fe^{3+} 还原为 Fe^{2+} , 从而消除干扰。F 与 Al^{3+} 形成很稳定的络合物, 加入硼酸可消除其干扰。

A.3 方法的适用范围

本方法测定范围为 0.1~0.8 mg/L, 可用于地表水、地下水、饮用水及污染较轻的废水中铝的测定。

A.4 仪器及工作条件

- a) 原子吸收分光光度计。
- b) 铜空心阴极灯。
- c) 工作条件: 按仪器使用说明书调节仪器至测定 Cu 的最佳工作状态。波长: 324.7 nm, 火焰种类: 空气-乙炔, 贫火焰。

A.5 试剂

- a) 铝标准贮备液: 准确称取预先磨细并在硅胶干燥器中放置 3 d 以上的 $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (AR) 1.759 g, 用 0.5 % H_2SO_4 溶液溶解, 并定容至 100 ml, 此液含铝 1.000 mg/ml。
- b) 铝标准使用液: 临用前, 用 0.05 % H_2SO_4 溶液将铝标准贮备液逐级稀释, 使成为含铝 10 $\mu\text{g}/\text{ml}$ 的标准使用液。
- c) 0.01 mol/L 乙二胺四乙酸 (EDTA) 溶液: 称取乙二胺四乙酸二钠 0.372 g, 溶于 100 ml 水中 (使用时稀释 10 倍)。
- d) 0.1 mg/ml 铜溶液: 称取预先磨细并在硅胶干燥器中放置 3 天以上的 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 0.039 g 溶于 100 ml 水中。
- e) 1-(2-吡啶偶氮)-2-萘酚 (PAN): 0.1 % 乙醇溶液。
- f) 乙酸-乙酸钠缓冲溶液, pH4.5: 称取乙酸钠 ($\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) 32 g, 溶于适量水中, 加入冰乙酸 24 ml, 稀释至 500 ml, 用 pH 计加以校准。
- g) $\text{Cu}(\text{II})\text{-EDTA}$ 溶液: 吸取 0.001 mol/L EDTA 溶液 50 ml 于 250 ml 锥形瓶中, 加乙酸-乙酸钠缓冲溶液 (pH4.5) 5 ml, 0.1 % PAN 乙醇溶液 5 滴, 加热至 60~70 $^{\circ}\text{C}$, 用 0.1 mg/ml 铜溶液滴定, 至颜色由黄变紫红, 过量三滴, 待溶液冷却至室温, 用 20 ml 三氯甲烷萃取, 弃去有机相。水相即为 $\text{Cu}(\text{II})\text{-EDTA}$ 溶液, 备用。
- h) 95 % 乙醇, 分析纯。

- i) 三氯甲烷, 分析纯。
- j) 0.1 %百里香酚蓝的 20 %乙醇溶液。
- k) 2 %硼酸溶液
- l) 5 %抗坏血酸溶液 (临用时现配)。

A.6 步骤

- a) 样品的预处理: 取水样 100 ml 于 250 ml 烧杯中, 加入 HNO_3 5 ml, 置于电热板上消解, 待溶液约剩 10 ml 时, 加入 2 %的硼酸溶液 5 ml, 继续消解, 蒸至近干。取下稍冷, 加入 5 %抗坏血酸 10 ml, 转至 100 ml 容量瓶中, 用水定容。
- b) 试液的准备: 准确转移试样 0.5~30 ml (使 $\text{Al}_3^+ \leq 50 \mu\text{g}$) 于 50 ml 比色管中, 加入 1 滴百里香酚蓝指示剂, 用 (1+1) 氨水调至刚刚变黄, 然后依次加入 pH4.5 的乙酸-乙酸钠缓冲溶液 5 ml, 95 %乙醇 6 ml, 0.1 % PAN 溶液 1 ml, 摇匀。准确加入 $\text{Cu}(\text{II})$ -EDTA 溶液 5 ml, 用水定容至刻度, 摇匀。在约 80 °C 水浴中加热 10 min, 冷却至室温, 用 10 ml 三氯甲烷萃取 1 min, 静置分层, 水相待测。
- c) 试液的测定: 按仪器使用说明书调节仪器至最佳工作状态, 测定水相中铜的吸光度。测定波长为 324.7 nm, 通带宽度 1.3 nm, 空气-乙炔火焰。
- d) 校准曲线的绘制: 于 7 支 50 ml 比色管中, 加入铝标准液 0、0.5、1.0、2.0、3.0、4.0 ml, 以下操作同试液制备。按试液的测定条件测其吸光度, 并绘制铜的吸光度-铝的量 (μg) 曲线。

A.7 计算

$$\text{铝}(c, \text{mg/L}) = m/V \quad (\text{A-1})$$

式中: m —从校准曲线上查得样品中铝的微克数 (μg);
 V —取样的体积 (ml)。

A.8 精密度和准确度

六个实验室对含 Al^{3+} 0.5 mg/L 的统一样品进行分析, 测定的平均值为 0.50 mg/L, 室内相对标准偏差为 4.95 %; 室间相对标准偏差为 4.95 %。

A.9 注意事项

- a) 配置铝标准溶液前, 应先将 $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 在玛瑙研钵中研碎, 平铺于培养皿中, 在硅胶干燥器中放置 3 天, 以除去湿存水, 再进行称量。
- b) 需挑选刻线和塞之间空间较大的比色管, 以便于萃取。
- c) 如水样含量低, 在消解水样时, 可将样品适当浓缩。
- d) 消解到最后时, 应尽量降低溶液中酸的浓度, 否则在下一步调酸度时会因加入的氨水太多, 使体积增大, 超出 50 ml 刻度线。

附录 B
(规范性附录)
水质 铝的测定 电感耦合等离子发射光谱法 (ICP-AES)

B.1 方法原理

等离子体发射光谱法可以同时测定样品中多元素的含量。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,加速并与其它氩原子碰撞。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6000~8000 K的高温。过滤或消解处理过的样品经进样器中的雾化器被雾化并由氩载气带入等离子体火炬中,气化的样品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样品中存在的元素。特征光谱的强弱与样品中原子浓度有关,与标准溶液进行比较,即可定量测定样品中各元素的含量。

B.2 干扰及消除

ICP-AES法通常存在的干扰大致可分为两类:一类是光谱干扰,主要包括连续背景和谱线重叠干扰,另一类是非光谱干扰,主要包括化学干扰、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,物理干扰一般由样品的粘滞程度及表面张力变化而致;尤其是当样品中含有大量可溶盐或样品酸度过高,都会对测定产生干扰。消除此类干扰的最简单方法是将样品稀释。

- 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,但由于废水成分复杂,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B2-1列出了待测元素在建议的分析波长下的主要光谱干扰。

表 B2-1 元素间干扰

测定元素	测定波长 (nm)	干扰元素
Al	308.21	Mn、V、Na
	396.15	Ca、Mo

- 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(配制与待测样品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样品,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,而且废水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)

$$k_i = \frac{Q' - Q}{Q_i}$$

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。鉴于水的主要成分为 K、Na、Ca、Mg、Fe 等元素。因此,可依据所用仪器的性能及待测废水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。

B.3 方法的适用范围

本方法适用于地表水和污水中 Al 元素溶解态及元素总量的测定。

- a) 溶解态元素：未经酸化的样品中，能通过 0.45 μm 滤膜的元素成分。
 b) 元素总量：未经酸化的样品中，经消解后测得的元素浓度。即样品中溶解态和悬浮态两部分元素浓度的总和。

ICP-AES 法一般地把元素检出限的 5 倍作为方法定量浓度的下限，其校准曲线有较大的线性范围，在多数情况下可达 3~4 个数量级，这就可以用同一条校准曲线同时分析样品中从痕量到较高浓度的各种元素。表 B3-1 给出了一般仪器采用的元素特征谱线波长及检出限。

表 B3-1 测定元素推荐波长及检出限

测定元素	波长 (nm)	检出限 (mg/L)
Al	308.21	0.1
	396.15	0.09

B.4 仪器及主要工作参数

- a) 仪器：电感耦合等离子发射光谱仪和一般实验室仪器以及相应的辅助设备。常用的电感耦合等离子发射光谱仪通常分为多道式及顺序扫描式两种。
 b) 主要工作参数：影响 ICP-AES 法分析特性的因素很多，但主要工作参数有三个，即高频功率、载气流量及观测高度。对于不同的分析项目及分析要求，上述三项参数存在一定差异。表 B4-1 列出了一般仪器采用通用的气动雾化器时，同时测定多种元素的工作参数折中值范围，供使用时参考。

表 B4-1 工作参数折中值范围

高频功率 (kW)	反射功率 (W)	观测高度 (mm)	载气流量 (L/min)	等离子汽流量 (L/min)	进样量 (ml/min)	测量时间 (s)
1.0~1.4	<5	6~16	1.0~1.5	1.0~1.5	1.5~3.0	1~20

B.5 试剂

除非另有说明，分析时均使用符合国家标准或专业标准的分析纯试剂、去离子水或同等纯度的水。所用试剂对被测元素浓度的影响应小至忽略不计。

- a) 硝酸 (HNO_3): $\rho=1.42 \text{ g/ml}$ ，优级纯。
 b) 盐酸 (HCl): $\rho=1.19 \text{ g/ml}$ ，优级纯。
 c) (1+1) 硝酸溶液。
 d) 氩气：钢瓶气，纯度不低于 99.9 %。
 e) 标准溶液：

1) 单元素标准贮备液的配制：ICP-AES 法所用的标准溶液，一般采用高纯金属 (>99.99%) 或组成一定的盐类 (基准物质) 溶解配制成 1.00mg/ml 的标准贮备液。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 HNO_3 迅速洗涤金属以除去表面的氧化物及附着的污物，然后用水洗净。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 0.1mol/L 以上 (见表 B5-1)。

2) 单元素中间标准溶液的配制：取表 B5-1 中单元素标准贮备液，稀释成 0.10mg/ml。

表 B5-1 单元素标准贮备液配制方法

元素	浓度 (mg/ml)	配制方法
Al	1.00	称取 1.0000g 金属铝，用 150ml HCl (1+1) 加热溶解，煮沸，冷却后用水定容至 1L

B.6 步骤

- a) 样品预处理
- 1) 测定溶解态元素:样品采集后立即通过 0.45 μ m 滤膜过滤, 弃去初始的 50~100ml 溶液, 收集所需体积的滤液并用 (1+1) 硝酸把溶液调节至 pH<2。废水试样加入硝酸至含量达到 1%。
 - 2) 测定元素总量: 取一定体积的均匀样品 (污水取含悬浮物的均匀水样, 地表水自然沉降 30min 取上层非沉降部分), 加入 (1+1) 硝酸若干毫升 (视取样体积而定, 通常每 100ml 样品加 5.0ml 硝酸) 置于电热板上加热消解, 确保溶液不沸腾, 缓慢加热至近干 (注意:防止把溶液蒸至干涸) 取下冷却, 反复进行这一过程, 直到试样溶液颜色变浅或稳定不变。冷却后, 加入硝酸若干毫升, 再加入少量水, 置电热板上继续加热使残渣溶解。冷却后用水定容至原取样体积, 使溶液保持 5%的硝酸酸度。
 - 3) 空白溶液: 取与样品相同体积的水按相同的步骤制备试剂空白溶液。
- b) 样品测定: 将预处理好的样品及空白溶液, 在仪器最佳工作参数条件下, 按照仪器使用说明书的有关规定, 两点标准化后, 做样品及空白测定。扣除背景或以干扰系数法修正干扰。

B.7 计算

- a) 扣除空白值后的元素测定值即为样品中该元素的浓度。
- b) 如果试样在测定之前进行了富集或稀释, 应将测定结果除以或乘以一个相应的倍数。
- c) 测定结果最多保留三位有效数字, 单位以 mg/L 计。

B.8 精密度和准确度

- a) 三个实验室对同一个质控样各进行 11 次重复测定, 测定结果的室内相对标准偏差为 5.5%, 室间相对标准偏差为 10.2% (见表 B8-1)。

表 B8-1 三个实验室对质控标样测定结果统计

元素	Al
标准值 (mg/L)	0.819
测定均值 (\bar{x})	0.842
相对误差 (%)	+2.8
室内标准偏差 (mg/L)	0.046
室内相对偏差 (%)	5.5
室间标准偏差 (mg/L)	0.084
室间相对偏差 (%)	10.2

- b) 三个实验室对同一种实际废水进行 11 次重复测定, 测定结果的室内相对标准偏差为 7.9%, 室间相对标准偏差为 15.8%; 回收率为 103%之间。结果列于表 B8-2。

表 B8-2 三个实验室对同一个实际废水重复 11 次测定结果统计

元素	Al
测定均值 (\bar{x})	0.567
室内标准偏差 (mg/L)	0.045

室内相对偏差 (%)	7.9
室间标准偏差 (mg/L)	0.087
室间相对偏差 (%)	15.8
平均回收率 (%)	103

- c) 三个实验室分别对冶金、化工、焦化、食品加工、木材加工、石化、化肥、制药、造纸、日化、含磷农药、电镀、有机染色、荆马河及奎河等 15 种实际水样进行了多次重复测定，各元素的室内相对标准偏差<20%。

B.9 注意事项

- a) 仪器要预热 1h，以防波长漂移。
- b) 测定所使用的所有容器需清洗干净后，用 10% 的热硝酸荡洗后，再用自来水冲洗、去离子水反复冲洗，以尽量降低空白背景。
- c) 若所测定样品中某些元素含量过高，应立即停止分析，并用 2% 硝酸+0.05% TritonX-100 溶液来冲洗进样系统。将样品稀释后，继续分析。
- d) 含量太低的元素，可浓缩后测定。
- e) 如测定非溶解态元素，可把未通过 0.45 μ m 滤膜的元素残存物，经 HNO₃+HCl 混酸消解后，按本方法测定，亦可由元素总量减去可溶态元素含量而得。
- f) 成批量测定样品时，每 10 个样品为一组，加测一个待测元素的质控样品，用以检查仪器的漂移程度。当质控样品测定值超出允许范围时，需用标准溶液对仪器重新调整，然后再继续测定。